

Graphen – epitaktisches Wachstum, Charakterisierung und nicht-klassische elektrische Bauelementekonzepte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der
Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Ilmenau

von

M. Sc. Bernd Hähnlein

geb. am 22.12.1983 in Sonneberg

Gutachter:

Prof. Dr. Stefan Krischok (Technische Universität Ilmenau)
Prof. Dr. Christoph Tegenkamp (Technische Universität Chemnitz)
Dr. Jörg Pezoldt (Technische Universität Ilmenau)

Tag der Einreichung: 11.11.2019

Tag der wissenschaftlichen Aussprache (öffentlicher Teil): 11.06.2020

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation.....	1
2	Eigenschaften von epitaktischem Graphen.....	6
3	Epitaktisches Wachstum von Graphen auf Siliziumkarbid.....	12
3.1	Topologische und morphologische Untersuchungen des Wachstums.....	17
3.2	Nachweis von Graphen mittels Elektronenbeugung und Photoelektronenspektroskopie.....	25
4	Raman-Spektroskopie an Graphen.....	38
4.1	Resonante Raman-Streuung im Graphen.....	40
4.2	Spektroskopische Untersuchung des Graphenwachstums.....	47
4.3	Einfluss der Dehnung.....	52
4.4	Einfluss des Fermi-Niveaus.....	59
4.5	Einfluss der Schichtdicke.....	65
5	Infrarotspektroskopie an Graphen.....	71
5.1	Reflektivität und Schichtdickenabhängigkeit.....	71
5.2	Grapheninduzierte Oberflächenplasmonen.....	77
6	Strukturierung.....	87
6.1	Besonderheiten der Elektronenstrahlolithografie auf isolierenden Substraten.....	87
6.2	Bestimmung der Flächenbasisdosen des Negativlacks HSQ.....	90
6.3	Strukturbreitenbestimmung bei HSQ.....	94
6.4	Einfluss von Vibrationen auf die Bestimmung der kritischen Dimension.....	97
6.5	Strukturbreitenbestimmung von Graphen unterhalb der Auflösungsgrenze.....	104
7	Three Terminal Junctions als Gleichrichter und Verstärker.....	112
7.1	Funktionsprinzip der Gleichrichtung im TTJ.....	114
7.2	Gleichrichtungseffekt im Graphen-TTJ.....	115
7.3	Gleichstromverstärkung.....	119

8	Side-Gate-Transistoren als Alternative zum klassischen Top-Gate-Transistor.....	124
8.1	Kennlinienfelder des Side-Gate-Transistors.....	125
8.2	Steilheit als Kenngröße von Transistoren.....	127
9	Zusammenfassung.....	132
	Abkürzungsverzeichnis.....	136
	Literaturverzeichnis.....	140
	Publikationsliste.....	157
	Danksagung.....	161
	Eidesstattliche Erklärung.....	163

*Alles auf der Welt kommt auf einen gescheiten
Einfall und auf einen festen Entschluss an.*

- Johann Wolfgang von Goethe -

1 Einleitung und Motivation

Das Jahr 2004 bildet ein Schlüsseljahr in dem der Arbeitsgruppe um Geim und Novoselov (den späteren Nobelpreisträgern) der Universität Manchester und der Arbeitsgruppe um Berger und de Heer vom Georgia Institute of Technology der große Durchbruch bei der Herstellung und Charakterisierung von Graphen gelang^{1,2}. Dabei handelt es sich um eine atomar dünne Kohlenstoffschicht, die aufgrund ihrer Vielzahl von herausragenden Eigenschaften schnell sehr viel Beachtung von vielen Seiten der Wissenschaft fand, wie der Physik, Chemie, Biologie oder den Materialwissenschaften. Auch der Welt der Halbleitertechnik blieben die Vorteile des Graphens gegenüber dem alteingesessenen Silizium nicht verborgen, versprachen sich Forschung und Industrie mit dem neuartigen Material einen Ablöser dessen³. Mit zunehmender Forschungsarbeit wurde jedoch klar, dass die außergewöhnlichen Eigenschaften (wie zum Beispiel die sehr hohe Ladungsträgermobilität⁴) auch Einschränkungen unterliegen (fehlende Bandlücke und damit Stomsättigung⁵). Forschern ist es daraufhin gelungen, eine Bandlücke im Graphen durch Miniaturisierung der Strukturen⁶, Einbettung in hexagonalem Bornitrid^{7,8} oder

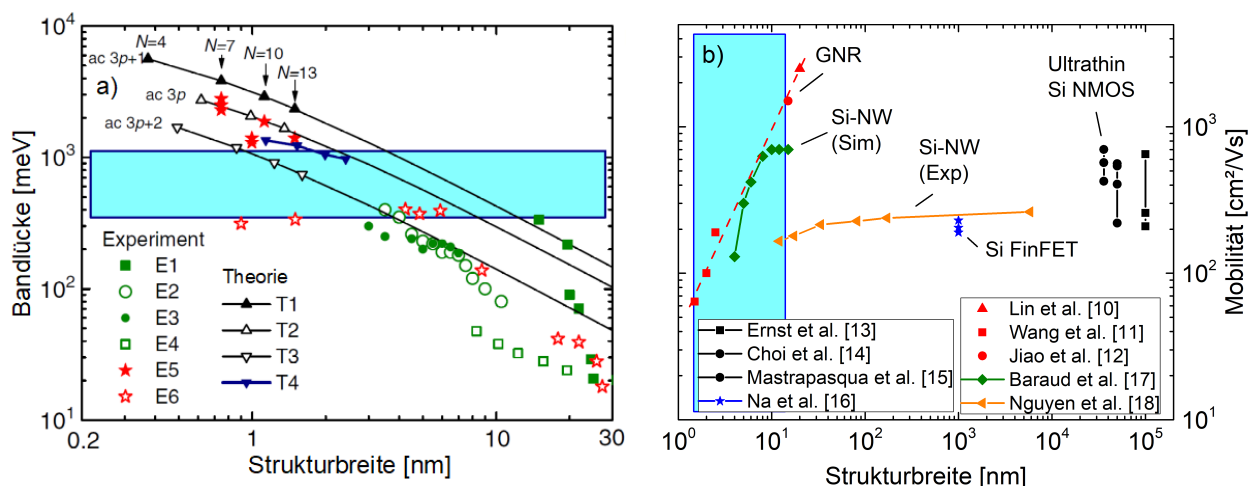


Abb. 1.1 a) Abhängigkeit der Bandlücke von der Strukturweite von Graphen-Nanostrukturen anhand experimenteller Nachweise (E1-E6) und Simulationen (T1-T4)⁹. Der Bereich der Bandlücke für typische in CMOS Anwendungen genutzte Materialien ist türkis markiert. b) Abhängigkeit der Ladungsträgermobilität (Elektronen) von der Strukturweite in Graphen^{10,11,12} im Vergleich zu klassischen planaren Silizium MOSFETs^{13,14,15} (Si NMOS), modernen Silizium FinFETs¹⁶ und Nanodraht-Transistoren^{17,18} (Si-NW).

Dehnung¹⁹ zu erzeugen. Die Abhängigkeit der Bandlücke im Graphen von der Strukturbreite für verschiedene experimentelle und theoretische Ergebnisse ist in Abb. 1.1 a) dargestellt. Durch die laterale Einschränkung des Graphens kann die Bandlücke in einem sehr großen Bereich zwischen 0 eV bei großflächigem Graphen und etwa 4 eV bei 0,4 nm Strukturbreite eingestellt werden. Voraussetzung ist hierfür, dass Graphen mit der „arm-chair“ (ac) Kantenkonfiguration vorliegt, da Graphen in der Konfiguration „zig-zag“ erst bei im Vergleich deutlich kleineren Strukturbreiten halbleitend wird²⁰. Die Einflüsse der Kantenkonfiguration werden in den weiteren Kapiteln behandelt. Heutige CMOS Schaltungen bestehen typischerweise aus Materialien mit Bandlücken zwischen 0,4 und 1 eV (siehe türkiser Bereich in Abb. 1.1 a)). Dies wird gemäß Abb. 1.1 a) mit Strukturbreiten zwischen etwa 1 nm und 15 nm erreicht. Allerdings gehen derartig kleine Strukturbreiten mit einer erheblichen Verringerung der Ladungsträgerbeweglichkeit einher²¹. Abb. 1.1 b) zeigt die Abhängigkeit der Ladungsträgermobilität für Elektronen im Graphen von der Strukturbreite. Es zeigt sich, dass die sehr hohe Mobilität von 200.000 cm²/Vs in großflächigem Graphen²² bei kleinsten Strukturbreiten auf bis zu 60 cm²/Vs einbricht, was deutlich unter den etwa 200 cm²/Vs für moderne Silizium FinFETs¹⁶ liegt. Durch die anhaltende Miniaturisierung in der CMOS Technologie ist jedoch zu erwarten, dass die Strukturgrößen weiter abnehmen und sich die Mobilität in den Siliziumtransistoren weiter reduziert. Ab Strukturgrößen beziehungsweise -breiten von etwa 15 nm und kleiner zeigt sich im Graphen eine im Vergleich zu Silizium um den Faktor 10 höhere Mobilität, wodurch Graphen in diesen Größenskalen eine ernsthafte Alternative zu den konventionellen Siliziumtransistoren ist.

Auch in anderen Teilbereichen der Wissenschaft wird Graphen eingesetzt, teilweise in funktionalisierter Form in Nanokompositpolymeren²³, Biosensoren²⁴ oder Gassensoren^{25,26} wie auch in der Energiespeichertechnik²⁷ und flexibler Elektronik²⁸. Die Vielseitigkeit der Einsatzmöglichkeiten macht Graphen zu einem hochinteressanten Material für die Wissenschaft. Obwohl nun seit mehr als einer Dekade aktiv an diesem Material geforscht wird, scheinen die Möglichkeiten nicht ausgeschöpft. Erst kürzlich wurde entdeckt, dass im Graphen kohärente Ladungsträgerwellen durch Laserpulse erzeugt werden können, die die Tür zur Terahertzelektronik aufstoßen könnten²⁹. Eine mögliche Variante für Supraleitung im Bilagengraphen wurde ebenfalls kürzlich entdeckt³⁰.

Die Herstellung des Graphens geschah in der Gruppe von Geim und Novoselov ursprünglich durch mechanische Exfoliation von Graphit, bevor später Methoden mittels chemischer Exfoliation³¹, CVD³² oder das gezielte epitaktische Wachstum³³ entwickelt wurden. Der Grundstein für das epitaktische Wachstum, auf dem diese Arbeit beruht, wurde bereits 1965 gelegt, als Badami die Graphitisierung der Siliziumkarbidoberfläche bei Temperaturen oberhalb 2000 °C feststellte³⁴ und später von van Bommel et al. mittels Elektronenbeugung den ersten experimentellen Nachweis für Graphen erbrachten³⁵, aber noch nicht wussten, wie die Ergebnisse zu deuten sind. Wurde Siliziumkarbid (SiC) damals noch im Ultrahochvakuum (UHV) geheizt, wird heute Argon als Prozessgas für bessere Oberflächenhomogenität genutzt. Auch wenn in den letzten Jahren viele Erkenntnisse um das epitaktische Wachstum von Graphen gewonnen wurden, stellt die Etablierung eines Wachstumsprozesses dennoch eine Herausforderung dar. Die Vorteile dieser Technologie liegen dabei in der Herstellung von großflächigem Graphen in sehr hoher Qualität. Dies erspart beispielsweise die langwierige Suche und Charakterisierung von statistisch verteilten Flocken, wie sie typischerweise bei der Exfoliation auftreten. Die Exfoliation von 2D Materialien (z.B. MoS₂³⁶, WSe₂³⁷, u.a.) findet dennoch Anwendung im akademischen Umfeld, insbesondere dort, wo epitaktische oder CVD-Wachstumstechniken noch nicht ausgereift genug sind.

Die Grundlage des epitaktischen Graphenwachstums der vorliegenden Arbeit bildet ein Prozess entwickelt von Berger et al.², der es ermöglicht, großflächiges Graphen hoher Qualität und homogener Schichtdicke herzustellen. Der Prozess besteht aus zwei Stufen und wurde ursprünglich im UHV durchgeführt. Die erste Stufe nutzt einen Heizschritt bis 1000 °C, bei dem vorhandenes Oxid entfernt und mittels Wasserstoff die Oberfläche geätzt wird. Im Anschluss erfolgt ein weiterer Heizschritt bis 1450 °C und 20 min Dauer. Diese dient zur Anregung der Oberflächenrekonstruktion, die zur Bildung der Pufferschicht und schließlich des Graphens führt. Der im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung stehende Hochtemperaturofen bietet keine Möglichkeit, Graphen unter UHV Bedingungen zu wachsen. Die Einleitung von Wasserstoff ist ebenfalls nicht möglich. Der genutzte Temperatur- und Zeitbereich von Berger et al. ist somit nicht auf den vorhandenen Ofen übertragbar. Aufgrund der geänderten Rahmenbedingungen ist ein Ziel dieser Arbeit, die hergestellten Graphenschichten auf Basis einer geänderten / neuen Prozessführung zu

untersuchen und im Hinblick auf möglichst homogenes Schichtwachstum und niedrige Schichtdicke zu optimieren.

Zur Analyse von Graphenschichten und dessen Wechselwirkungen mit umgebenden Materialien haben sich diverse Methoden etabliert, insbesondere die der Röntgenphotoelektronen- (XPS) und Raman-Spektroskopie. Mittels XPS lassen sich damit oberflächennahe Untersuchungen der Bindungsverhältnisse, wie z.B. die Oberflächenbandverbiegung des SiCs und damit einhergehende Transferdotierung des Graphens^{38,39}, Verschiebung der Bindungsenergie durch Physisorption oder Chemisorption von Adsorbaten⁴⁰ und Defekten, als auch der Schichtdicke⁴¹ durchführen. Dabei wird sowohl die Lage als auch die Form und Intensität des charakteristischen C1s-Peaks im Spektrum wesentlich von den genannten Faktoren beeinflusst. Die Schichtdicke ist ein wichtiger Parameter bei der Charakterisierung weiterer Eigenschaften des Graphens, z.B. auf Basis der Raman-Spektroskopie. Die Anpassung dieses Peaks über die Anzahl und Art der Anpassungsfunktionen lässt jedoch einigen Spielraum, weswegen der damit einhergehende Fehler bei der Schichtdickenbestimmung gezielt analysiert werden soll.

Die Raman-Spektroskopie ist ein vielseitiges Werkzeug und erlaubt durch resonante Anregung von Streuprozessen im Graphen die Bestimmung von Ladungsträgerkonzentration⁴², Dehnungsart und Höhe⁴³, Lagenzahl⁴⁴ und Defekten⁴⁵. Infolgedessen hat sie sich zur Standardanalysemethode für Graphenschichten entwickelt. Die Vielzahl der Einflüsse auf das Raman-Spektrum gestaltet die Schichtcharakterisierung im Hinblick auf das Wachstum jedoch schwierig. Daher soll eine Auswertemethodik geschaffen werden, die in der Lage ist, die entsprechenden Einflussfaktoren zu qualifizieren und zu quantifizieren, auf deren Basis das Wachstum analysiert werden kann. Es soll des Weiteren eine Verknüpfung zu Rasterelektronenmikroskopie- (REM) Aufnahmen hergestellt werden zur Abschätzung von Defektarten bei inhomogenen Schichten.

Als weitere Methode zur Schichtcharakterisierung wird die Infrarotspektroskopie genutzt. Hierzu gibt es bisher nur wenige Untersuchungen an Graphen, die sich mit der Extraktion der Schichtdicke, Streuzeit und der Ladungsträgerkonzentration^{46,47,48} oder einem Sensoreffekt⁴⁹ gegenüber Gasen auf Stickstoffbasis beschäftigen. Da Graphen, anders als funktionalisiertes Graphen wie z.B. Graphenoxid⁵⁰, selbst nicht infrarotaktiv ist, tritt es nur über Wechselwirkungen mit dem SiC in Erscheinung. Diese äußern sich über eine Änderung des Reststrahlenbands des SiCs und sind mit hohen Unsicherheiten bei der

Anpassung behaftet⁴⁸. Ziel ist es daher, ein Modell zu entwickeln, das die Änderungen des Reststrahlenbands besser nachbildet und zu prüfen, inwieweit wachstumsrelevante Parameter extrahiert werden können.

Die hergestellten Graphenschichten sollen schließlich zur Herstellung elektronischer Bauelemente genutzt werden. Die Elektronenstrahlolithografie wird in Kombination mit einem Trockenätzprozess genutzt, die jeweiligen Strukturen zu realisieren. Sie ermöglicht eine hohe Flexibilität in der Wahl des Bauelementedesigns in Kombination mit höchster lateraler Auflösung für kleinste kritische Strukturgrößen. Hierbei stehen nicht-klassische Bauelemente in Form von „Three Terminal Junctions“ (TTJ) und Side-Gate-Transistoren im Fokus. TTJs bestehen aus einem Kreuzungspunkt dreier Kanäle und besitzen besondere nichtlineare Eigenschaften, wie z.B. Gleichrichtung⁵¹ oder Verstärkung zur Anwendung in Logikschaltungen⁵². Eine Analyse der TTJs anhand ihrer strukturellen Abmessungen soll Auskunft darüber geben, in welchem Maß die genannten Eigenschaften beeinflusst werden. Eine besondere Herausforderung stellt hier die Vermessung von (sub) 10 nm Strukturen mittels Rasterelektronenmikroskopie auf (semi-)isolierenden Substraten dar. Deshalb werden die dabei auftretenden Effekte gesondert betrachtet, insbesondere die Strahlverbreiterung durch Aufladung des Substrats und die damit einhergehende Beeinflussung der Auflösungsbegrenzung des Mikroskops bei der Vermessung von Nanostrukturen.

Side-Gate-Feldeffekt-Transistoren (SG-FET) bieten gegenüber konventionellen Top-Gate-Transistoren einige Vorteile. Zum einen sind sie mit deutlich weniger Prozessschritten herzustellen, da weder ein Gate-Isolator, noch das Gate selbst abgeschieden werden muss. Zum anderen werden die Eigenschaften des Graphens durch darüber liegende funktionale Schichten nicht beeinflusst (z.B. durch Transferdotierung oder Elektron-Phonon-Streuung), wodurch eine Analyse am reinen Graphen ermöglicht wird. Dieses Bauelementekonzept soll im Hinblick struktureller Implikationen auf Kenngrößen von Transistoren und den Einfluss parasitärer Effekte untersucht werden.

2 Eigenschaften von epitaktischem Graphen

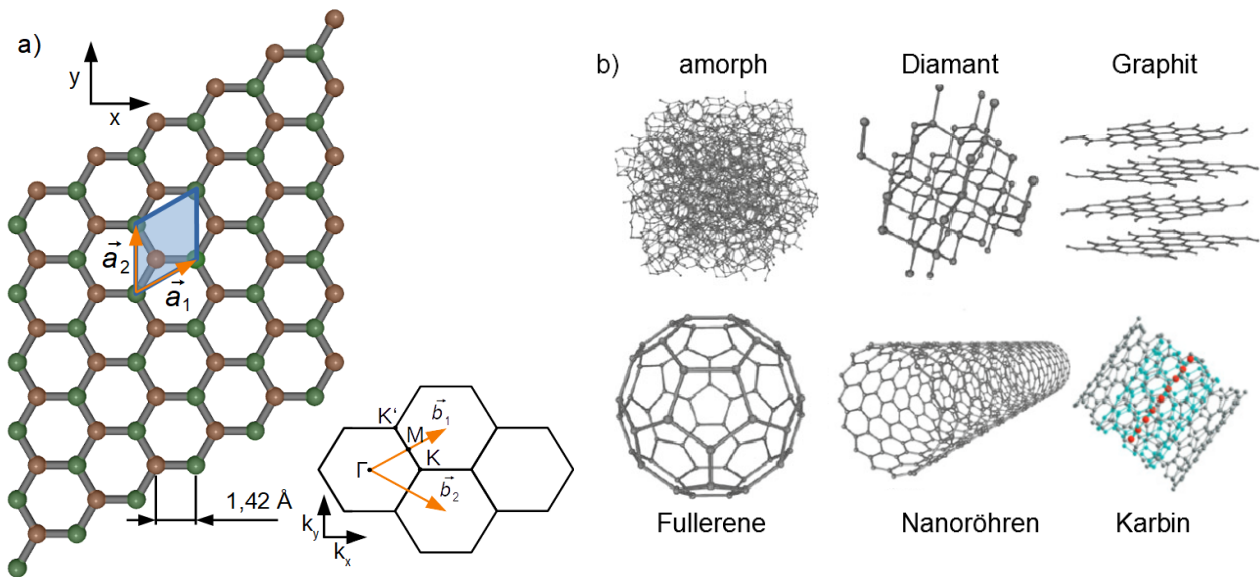


Abb. 2.1 a) Schematische Darstellung einer 6x6 Zelle von einlagigem Graphen als eine Form der Kohlenstoffallotrope. Die Einheitszelle des hexagonalen Gitters besteht aus einer zweiatomigen Basis (orange und grün eingefärbte Atome) und wird durch die Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 aufgespannt. Das hexagonale reziproke Gitter des Graphens mit den Basisvektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 besitzt drei Hochsymmetriepunkte: Γ , M und K/K'. b) Weitere Ausprägungen von Kohlenstoffallotropen der Modifikationen amorph, Diamant, Graphit, Nanoröhren und Fullerene⁵³. Karbin⁵⁴ (rot) ist als neuestes Mitglied der Allotrope innerhalb einer doppelwandigen Nanoröhre dargestellt.

Graphen ist ein rein zweidimensionales Material aus der Gruppe der Kohlenstoffallotrope, das wie auch einige andere eine hexagonale Struktur besitzt und sp^2 -hybridisiert ist (siehe Abb. 2.1). Es bildet den Grundbaustein für mindestens zwei Kohlenstoffmodifikationen. Graphit besteht dabei aus vielen einzelnen planaren, die Nanoröhren aus einer bis mehreren aufgerollten Graphenlagen. Das Kristallgitter des Graphens besitzt eine zweiatomige Basis (orange und grün, Abb. 2.1 a)) mit einer Gitterkonstante von $a = 2,46 \text{ \AA}$ und der Bindungslänge $\overline{C-C} = 1,42 \text{ \AA}$. Das entsprechende reziproke Gitter mit dem Brillouin-Zonenzentrum im Γ -Punkt ist ebenfalls in Abb. 2.1 a) dargestellt. Im realen sowie reziproken Raum sind die Gittervektoren definiert mit

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), & \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \\ \vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), & \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3})\end{aligned}\quad (2.1)$$

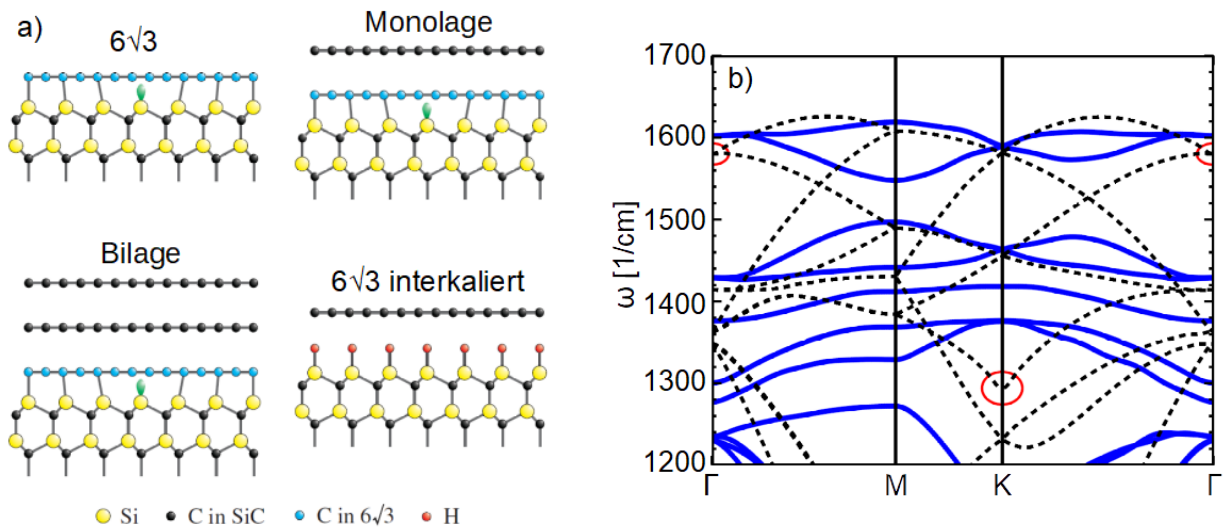
Abhängig vom Wellenvektor k innerhalb der Brillouin-Zone ändert sich die Symmetrie des Gitters und damit auch die Punktgruppe. Tabelle 2.1 fasst die Punktgruppen für die Hochsymmetriepunkte des Graphens zusammen.

	Γ	K / K'	M
Monolage	D_{6h}	D_{3h}	D_{2h}
Bilage	D_{3d}	D_3	C_{2h}
Trilage	D_{3h}	C_{3h}	C_{2v}

Tab. 2.1 Übersicht über die Punktgruppen der jeweiligen Hochsymmetriepunkte Γ , K (K') und M und ihre Abhängigkeit von der Lagenzahl⁴⁴.

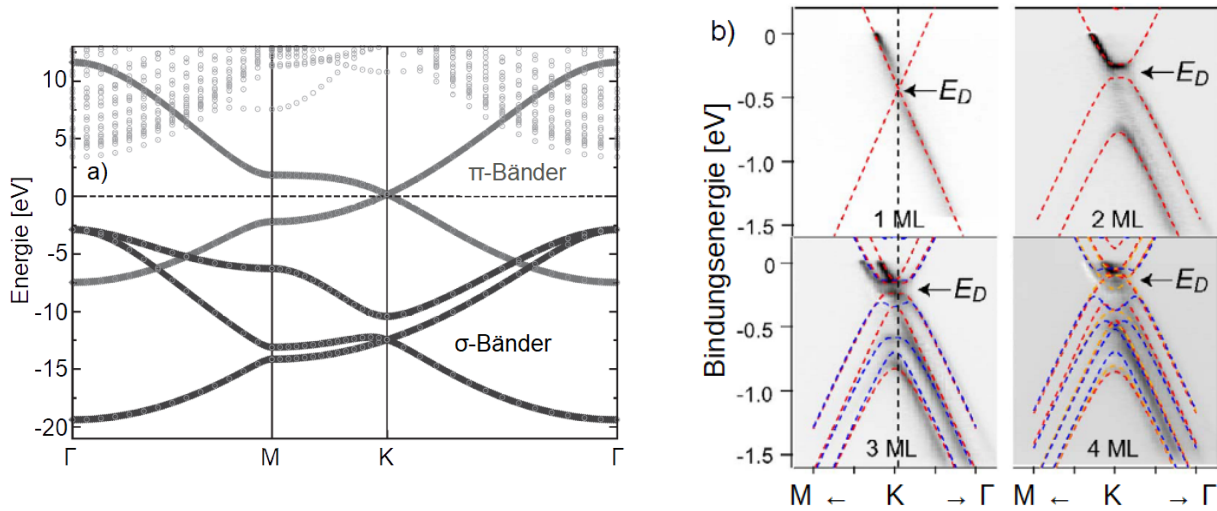
Die Punktgruppen und die daraus über Charaktertafeln abzuleitenden Moden der Gitterschwingungen ermöglichen die Zuordnung der Phononen in der Schwingungsspektroskopie wie z.B. Raman- oder Infrarot-Spektroskopie (Näheres in Kapitel 4 und 5).

Epitaktisches Graphen auf der Si-polaren Oberfläche von SiC ist gekennzeichnet durch eine Oberflächenrekonstruktion in Form einer $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}) R30$ Überstruktur mit kovalenten Bindungen zum darunter liegenden Silizium (siehe Abb. 2.2 a)). Diese kommensurable Überstruktur wird auch Pufferschicht genannt. Nicht alle Bindungen des Siliziums sind dadurch abgesättigt. Der mittlere Abstand der Pufferschicht zum Substrat beträgt $\overline{C-Si} = 2,6 \text{ \AA}^{55}$, wobei die kovalent gebundenen Kohlenstoffatome der Pufferschicht mit 2 \AA stärker an das Substrat gebunden sind. Die Bildung einer Graphenschicht erfolgt durch die Bildung einer neuen Pufferschicht unterhalb der ursprünglichen, wodurch die ursprüngliche vom Substrat entkoppelt wird. Die Entkopplung der Pufferschicht vom Substrat ist auch durch Interkalation mit beispielsweise Wasserstoff möglich, wodurch kaum ungesättigte Bindungen zurückbleiben, die die Eigenschaften des Graphens beeinflussen. Durch Wiederholung der Abfolge von Pufferschichtwachstum und Ablösung entstehen so sukzessiv weitere Schichten. Die einzelnen Graphenschichten sind untereinander nur schwach mittels van-der-Waals Wechselwirkungen gebunden und



arrangieren sich in einer Distanz von 3,3 Å zueinander⁵⁵. Graphen und Pufferschicht unterscheiden sich aufgrund ihrer Bindungsverhältnisse grundlegend voneinander. Die partielle sp³-Hybridisierung führt bei der Pufferschicht sowohl zur Ausbildung einer Bandlücke von etwa 2 eV⁵⁷ als auch zu einer Änderung der Phononendispersion. Abb. 2.2 b) stellt die Dispersionen für Graphen und die Pufferschicht gegenüber. Dabei zeigen sich zwar Ähnlichkeiten in einigen Symmetriepunkten, wie z.B. im Γ- und K-Punkt bei 1600 cm⁻¹. Die Anstiege um diese Punkte herum sind jedoch verschieden. In ähnlicher Weise existiert am K-Punkt im Graphen bei 1450 cm⁻¹ ein Phonon, welches auch in der Pufferschicht zu finden ist. Insgesamt sind beide Dispersionen jedoch verschieden, die Pufferschicht besitzt gemäß Diagramm mehr optische Phononenzweige am Γ-Punkt. Aufgrund der Nähe einiger Phononen zueinander, sind Überlagerungen in den Resonanzen und folglich höhere Halbwertsbreiten bei der Schwingungsspektroskopie zu erwarten, insbesondere bei den genannten Wellenzahlen.

Die sp²-Hybridisierung des Graphens führt zur Ausbildung von planaren σ-Bindungen zu den drei nächsten Nachbarn im hexagonalen Gitter mit Hilfe von drei der vier Valenzelektronen des Kohlenstoffs. Das vierte Valenzelektron bevölkert das 2p_z-Orbital



und bildet mit den $2p_z$ -Orbitalen der Nachbaratome die π -Bänder im Graphen, die sowohl verantwortlich für die hohe Leitfähigkeit im Graphen sind, als auch für die Wechselwirkungen zwischen einzelnen Lagen, beispielsweise durch Elektron-Phonon-Streuung. In Abb. 2.3 a) ist die Bandstruktur des Graphens im Bereich um die Fermi-Energie (0 eV) zu sehen. Die theoretische Beschreibung der Dispersion $E(\mathbf{k})$ wurde erstmals von Wallace 1947 über einen Tight Binding Ansatz durchgeführt⁵⁹, der in einer analytischen Beschreibung der Bandstruktur des Valenz- (π) und Leitungsbands (π^*) resultiert:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t' f(\mathbf{k}). \quad (2.2)$$

Hierbei steht t (~ 3 eV) und t' ($\sim 0,1$ eV) für die Sprungenergie zum nächsten beziehungsweise übernächsten Nachbarn und

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos(\sqrt{3} k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2} k_x a\right). \quad (2.3)$$

Das Valenz- und Leitungsband treffen sich im Graphen im Symmetriepunkt K beziehungsweise K' bei der Energie $E = 0$ eV in Abb. 2.3 a). Dieser Punkt wird auch Dirac-Punkt genannt und besteht aus einer Singularität in der die besonderen elektrischen

Eigenschaften des Graphens begründet liegen. Entwickelt man die Bandstruktur um den K- oder auch K'-Punkt, gelangt man zur bekannten linearen Dispersionsrelation:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}-\mathbf{K})=\pm \hbar v_F \mathbf{k}, \quad (2.4)$$

mit der Fermi-Geschwindigkeit $v_F \approx 1 \cdot 10^6$ cm/s. Die lineare Dispersion in einer Monolage Graphen steht in starkem Kontrast zu den für gewöhnlich parabolischen Dispersionen in Metallen oder Halbleitern / Isolatoren. Vor kurzem wurden jedoch weitere Vertreter der X-ene (sp²-hybridisierte Gruppe-IV-Halbleiter) in Form von Silicen⁶⁰, Germanen⁶¹ und Stanen^{62,63} entdeckt, die ebenfalls eine lineare Dispersionsrelation aufweisen. Im Gegensatz zu Graphen besitzen sie jedoch eine thermodynamisch geringere Stabilität und sind vergleichsweise reaktiv, insbesondere in oxidierender Umgebung wie Luft.

Ein Schichtstapel aus mehreren Lagen Graphen zeigt eine grundsätzlich andere Dispersion im K-Punkt und ist zudem abhängig von der Lagenzahl. Abb. 2.3 b) zeigt die Entwicklung der Bandstruktur zwischen einer Monolage (ML) und vier Monolagen in rhombohedraler und Bernal-Stapelfolge. Mit jeder neuen Schicht spalten sich Valenz- und Leitungsbands weiter auf, bis sich oberhalb von etwa zehn Monolagen die Bandstruktur des Graphits einstellt. Die Graphenbilage besitzt eine Besonderheit in Form einer Bandlücke mit $E_G \leq 200$ meV, die abhängig vom Coulomb-Potenzial ist und somit über ein extern angelegtes Potenzial gesteuert werden kann⁶⁴.

Das epitaktische Wachstum der Graphenschichten stellt besondere Anforderungen an die Auslegung des Prozesses, da Graphen die Eigenschaft besitzt, sich unter Erwärmung zusammen zu ziehen anstatt auszudehnen. Der Wärmeausdehnungskoeffizient ist gemäß

Abb. 2.4 Temperaturabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten von Siliziumkarbid, Graphit und Graphen⁶⁵. Der Koeffizient ist für Graphen stets negativ. (Exponent korrigiert nach falscher Angabe in der Quelle.)

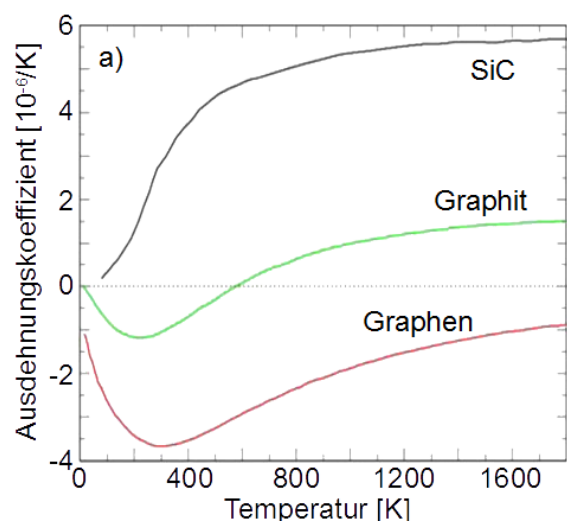


Abb. 2.4 stets negativ und prospektiv auch für Temperaturen oberhalb 1800 K. Das bedeutet im Vergleich zum stets positiven Koeffizienten des SiCs, dass epitaktisches Graphen bei Raumtemperatur grundsätzlich druckverspannt ist. Über die Wachstumstemperatur kann die Verspannung in einem gewissem Bereich eingestellt werden, was aber wiederum zu Zugverspannung und damit geänderten Bedingungen während der Keimbildung führt. Abhängig vom Verspannungszustand folgen daraus direkt Konsequenzen für nachfolgende technologische Abläufe. Vergleichsweise spannungsfreies Graphen besitzt bei Raumtemperatur eine geringere Wahrscheinlichkeit, sich bei einer nachfolgenden lithografischen Prozessierung abzulösen, ist aber aufgrund hoher Gitterfehlpassung während des Wachstums in hohem Maße polykristallin. Hohe Druckverspannung bei gitterangepasstem Wachstum führt unter Umständen zu Delaminierung und Faltenwurf im Graphen, das wiederum die elektrischen Eigenschaften durch Kantenstreuung negativ beeinflusst. Des Weiteren ist druckverspanntes Graphen anfälliger für Interkalation von Lösungsmitteln (insbesondere bei der Lithografie) und von Prozessgasen (z.B. während dem Ätzen im Sauerstoffplasma) was eine weitere Gefahr eines Strukturdefekts birgt. Die Herstellung und der Nachweis von epitaktischem Graphen werden im nächsten Kapitel vorgestellt und in den nachfolgenden detailliert untersucht.

3 Epitaktisches Wachstum von Graphen auf Siliziumkarbid

Obwohl die thermische Zersetzungstemperatur von Siliziumkarbid als Volumenmaterial oberhalb 2000 °C liegt, beginnt dieser Vorgang an der Oberfläche schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen. Während des epitaktischen Wachstums von Graphen werden mehrere Phasen durchlaufen, die schon bei Temperaturen unterhalb von 1000 °C beginnen und eine strukturelle Änderung der Oberfläche bewirken:

- Reduzierung und Entfernung von Adsorbaten und Oxiden an der Oberfläche^{33,66},
- Stufenformierung und -wachstum^{67,68},
- Oberflächenrekonstruktion in Abhängigkeit der Orientierung und der Umgebungsbedingungen^{69,70},
- Desorption von Silizium- und Kohlenstoffspezies^{71,72},
- Graphitisierung.

Die Si-polare SiC (0001) Oberfläche besteht idealerweise aus einem (1×1) Gitter, besitzt aber Oberflächenzustände niedrigerer Energie, die an Luft in der Regel mit Sauerstoff abgesättigt sind. Bei etwa 1000 °C sublimiert unter Vakuum der Sauerstoff in Form von SiO, was jedoch gleichzeitig eine Verarmung von Silizium an der Oberfläche bedeutet. Durch Moderation der Desorption mit einem Siliziumzufluss lässt sich der Verarmung entgegenwirken und die Stöchiometrie erhalten. Auf diese Weise können Kratzer und Polierspuren in der Oberfläche ausgeheilt werden. Ab etwa 1100 °C setzt zunehmend die Sublimation von Silizium ein (siehe Abb. 3.1 b)) und damit eine erneute Siliziumverarmung. Auf der C-polaren Oberfläche können Oxide auf die gleiche Weise entfernt werden, allerdings können hier parallel (2×2) und (3×3) Rekonstruktionen auftreten³³. Ein weiterer Unterschied der beiden Orientierungen besteht in der Formierung einer kohlenstoffreichen $\sqrt{3}\times\sqrt{3}R30^\circ$ Rekonstruktion auf der Si-polaren Oberfläche (der Pufferschicht), die es auf der C-polaren Oberfläche nicht gibt. Zwar wächst hier ebenfalls eine $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ Rekonstruktion, diese ist aber nicht um 30° gedreht. Aufgrund dieser fehlenden Rotation verläuft das Graphenwachstum auf der C-polaren Oberfläche deutlich schneller als auf der Si-polaren. Eine Übersicht der häufigsten

Si-polar	C-polar
(1×1)	(1×1)
$(3 \times 3)_{Si}$ (900 °C)	$(1 \times 1)_C$ (1150 °C)
$\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ_C$ (1000 °C)	$(2 \times 2)_{Si}$ (1150 °C)
$2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3} R 30^\circ^*_C$ (800 °C)	$(2 \times 2)_C$ (1075 °C)
$(6 \times 6)^*$ (1150 °C)	(3×3) (1050 °C)
$(9 \times 9)^*_{Si}$ (900 °C)	$\sqrt{3} \times \sqrt{3}_{Si}$ (950 °C)

Tab. 3.1 Übersicht über die häufigsten stabilen und metastabilen* Rekonstruktionen für die Si-polare $SiC(0001)^{69,70}$ und die C-polare $SiC(000\bar{1})^{73}$ Oberfläche im Ultrahochvakuum. Die Indizes Si und C stehen jeweils für silizium- oder kohlenstoffreiches Wachstum bei den angegebenen Prozesstemperaturen.

Oberflächenrekonstruktionen ist für Si- und C-polare Oberflächen in Tab. 3.1 zusammengestellt. Bei Temperaturen oberhalb 1100 °C führt die zunehmende Verarmung von Silizium zur Bildung der ersten Graphenschichten, auf der Si-polaren Oberfläche zunächst durch Wachstum der Pufferschicht. Die Pufferschicht besitzt eine Bandlücke vergleichbar zu der des $SiCs^{74}$ und ist damit halbleitend. Bei fortschreitender Sublimation des Siliziums bildet sich unterhalb der Pufferschicht eine neue Pufferschicht und entkoppelt dabei gleichzeitig die vorherige, die dadurch die erste Graphenlage bildet. Das Wachstum des Graphens ist durch zwei Mechanismen geprägt – die Kohlenstoffanreicherung an der Oberfläche durch Si-Sublimation und die Oberflächenbeziehungsweise Grenzflächendiffusion des Kohlenstoffs. Epitaxiemodelle wie von Burton–Cabrera–Frank⁷⁵ gehen davon aus, dass die Oberflächendiffusion viel schneller als die Wachstumsgeschwindigkeit von Stufen abläuft. Da das Graphen aber in das Substrat hinein wächst, sind der Diffusion durch das Substrat Grenzen gesetzt. Abb. 3.1 a) zeigt das Wachstum beginnend an einer Stufenkante. Die kommensurable $6\sqrt{3}$ Überstruktur des Graphens beinhaltet 169 Einheitszellen, die des $SiCs$ 108^{74} . Durch die doppelt so hohe Atomdichte des Kohlenstoffs gegenüber SiC werden jeweils drei SiC-Doppellagen (ein 3H-Stapel) für eine Monolage Graphen benötigt³³. Mit anhaltender Siliziumdesorption bildet sich zunächst die Pufferschicht aus (Abb. 3.1 a) – c)), bis die Pufferschicht die nächste Stufe erreicht hat. An dieser Stelle kann die Pufferschicht auf zwei Wegen weiterwachsen. Im ersten Fall (Abb. e)) ist auf der Nachbarterrasse noch keine Pufferschicht vorhanden

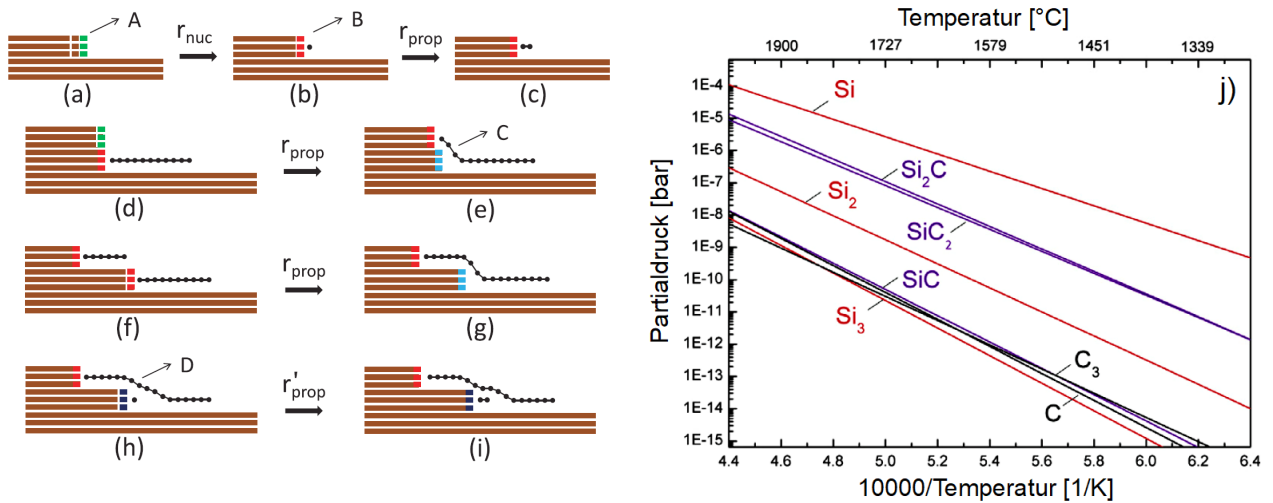


Abb. 3.1 a) Veranschaulichung der einzelnen Wachstumsphasen von Graphen auf 6H-SiC⁷⁶. a) – i) Nukleation an Stufenkanten und Wachstum des Graphens auf der Terrasse. j) Partialdrücke der sublimierenden Silizium- und Kohlenstoffspezies⁷². Atomares Silizium besitzt im relevanten Temperaturbereich einen um vier bis sechs Größenordnungen höheren Partialdruck als atomarer oder molekularer Kohlenstoff.

und so wächst die Pufferschicht über die Kante hinweg. Im zweiten Fall, wenn bereits eine Pufferschicht vorhanden ist, wachsen beide Pufferschichten zusammen. Die Stufenkante, die durch die Pufferschicht abgedeckt ist, zersetzt sich nun ebenfalls. Für das sublimierende Silizium wirkt die Pufferschicht allerdings als eine Diffusionsbarriere und verlangsamt somit das Wachstum der nächsten Pufferschicht. Die Sublimationsrate eines Siliziumatoms an der SiC-Oberfläche kann ausgedrückt werden durch⁷⁷

$$r = r_0 e^{-\frac{m\phi}{k_B T}} \quad (3.1)$$

Die Anzahl der Bindungen zum nächsten Nachbarn ist gegeben durch m , ϕ beschreibt (abhängig vom verwendeten SiC Polytyp) die mittlere Energie die aufgebracht werden muss, um eine Bindung zum Nachbaratom zu lösen. Die Atome an der Kante der obersten SiC-Doppellagen sind jeweils zu zwei Nachbaratomen gebunden und besitzen damit die höchste Sublimationsrate. Des Weiteren erkennt man, dass die Sublimationsrate unabhängig davon ist, ob sich das Atom in einer der Zwischenlagen an der Kante des 3H-Stapels befindet oder an der Oberfläche der Terrasse sitzt. Beide besitzen drei Bindungen zu nächsten Nachbarn. Für die Prozessführung beim Wachstum ergibt sich daraus die Herausforderung, dass die Temperatur hoch genug sein muss, um die Sublimation an der Kante anzustoßen, jedoch niedrig genug um Keimwachstum innerhalb der Terrasse zu

unterbinden. Je nach gewählter Temperatur ist so unterschiedliches Schichtwachstum zu erwarten. Die in diesem Kapitel untersuchten Wachstumscharakteristiken werden aufgrund ihrer morphologischen Vergleichbarkeit zu den in Abscheidprozessen üblichen Charakteristiken als Volmer-Weber-, Stranski-Krastanov- oder Frank-van-der-Merwe-ähnlich bezeichnet. Das charakterisierte Wachstum bezieht sich vorrangig auf Graphen auf der Si-polaren Oberfläche. Graphen auf der C-polaren Oberfläche dient lediglich zu Vergleichszwecken.

Das für das epitaktische Wachstum verwendete Substrat besteht aus einem CMP-polierten 3“ Wafer semi-isolierenden 6H-Siliziumkarbids ($1 \cdot 10^{11} \text{ } \Omega\text{cm}$) mit on-axis Orientierung ($\pm 0,02^\circ$) der Firma II-VI GmbH. Der Wafer ist in $10 \times 11 \text{ mm}^2$ Proben gesägt wobei die längere Kante die $(10\bar{1}0)$ Ebene des Kristalls anzeigt. Die Reinigung erfolgt in mehreren Schritten unter Verwendung einer Caro'schen Reinigung ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ 1:4) bei 120°C (10 min) gegen organische Verunreinigungen und anschließend nasschemischen Ätzen mit HF (1 %, 1 min) zum Entfernen des Oxids. In einem weiteren Schritt werden die Proben von metallischen Resten mit BakerClean JTB-111 (bestehend aus diversen Alkylammoniumhydroxiden) gemischt mit H_2O_2 (2:1) bei 70°C (10 min) befreit. Erneutes nasschemisches Ätzen in HF (1 %, 1 min) und Spülen in deionisiertem Wasser für 5 min schließt die Reinigungsprozedur ab.

Die epitaktischen Graphenschichten werden im Anschluss in einem Hochtemperaturofen vom Typ HTK8 der Firma Gero hergestellt. Der große verfügbare Temperaturbereich bis 2000°C hinauf (unter Schutzgasatmosphäre) erlaubt es, die für das Wachstum notwendigen Prozessbedingungen zu schaffen. Der Herstellungsprozess selbst ist zweistufig angelegt. Die erste Stufe besteht aus der reinen Substratvorbehandlung, die die geordnete Terrassenstruktur auf der Oberfläche und die Pufferschicht erzeugt. In der zweiten Stufe findet anschließend die eigentliche Graphenisierung der Oberfläche statt. Da beide Schritte im gleichen Temperaturbereich ablaufen, muss das Graphenwachstum im ersten Schritt unterdrückt werden. Dies wird sichergestellt, in dem das Substrat während der Prozessierung abgedeckt und so die Sublimation vom Silizium gehemmt wird. In Abb. 3.2 a) sind die sechs Graphitschachteln zusammen mit ihren Graphitdeckeln zu sehen, die für das Wachstum angefertigt wurden. Der Aufbau des Ofens ist in Abb. 3.2 b) gezeigt. Die Edelstahlkammer ist vollständig mit Graphit ausgekleidet und wassergekühlt. Die Heizung basiert auf Graphitmäandern. Die maximale Heizleistung

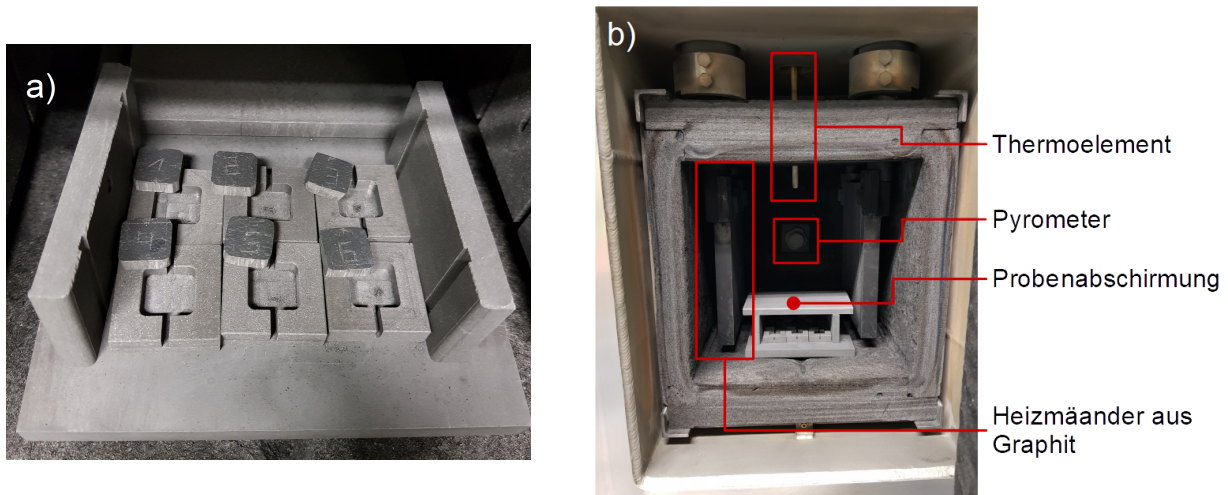


Abb. 3.2 a) Probenbehaltungen aus Graphit. Die dazugehörigen Abdeckungen werden im ersten Wachstumsschritt eingesetzt, der zweite erfolgt ohne sie. b) Heizkammer des Gero HTK8 Hochtemperaturofens. Betriebstemperaturen sind bis 2000 °C unter Argonatmosphäre möglich. Die Probenabschirmung vermeidet Partikelkontamination.

beträgt 30 kW. Während des Aufheizens sind die Mäander deutlich heißer als ihre Umgebung. Sublimierender Kohlenstoff könnte sich so vorzeitig auf den Proben niederschlagen und so ein Niedertemperaturwachstum bereits unterhalb 1000 °C anregen oder das Keimwachstum beeinflussen⁷⁸. Zur Temperaturüberwachung sind ein Thermoelement sowie ein Pyrometer für die Temperaturbereiche unter- und oberhalb 1000 °C installiert. Beide messen die Temperatur etwa im Zentrum der Kammer. Oberhalb 1000 °C wird das Thermoelement aus der Kammer herausgefahren um Beschädigungen zu vermeiden. Da es dabei allerdings an der Graphitauskleidung reibt und damit Partikel erzeugt, sind die Probenschachteln noch mit einer Abschirmplatte aus Graphit abgedeckt.

Wachstumsparameter	Wert / Wertebereich
Heizrate ΔT_H	10 K/min
Temperatur T_1 (abgedeckt)	1550 °C – 1900 °C
Temperatur T_2 (offen)	1350 °C – 1850 °C
Heizdauer t_1 bei T_1 (abgedeckt)	1 min
Heizdauer t_2 bei T_2 (offen)	1 min – 120 min
Abkühlrate ΔT_A	-5 K/min, -10 K/min, -20 K/min

Tab. 3.2 Wachstumsparameter für die epitaktischen Graphenschichten. Die maximalen Heiz- und Abkühlraten sind durch das große Volumen und die hohe Wärmekapazität des Ofens begrenzt.

Die Wachstumsparameter setzen sich gemäß Tab. 3.2 zusammen. Sofern nicht anders angegeben, wird eine Abkühlrate von $\Delta T_A = -20 \text{ K/min}$ genutzt. Als Schutzgas kommt Argon mit 99,999 % Reinheit zum Einsatz. Der Ofen bietet keine Möglichkeit, den Argonfluss zu regulieren, daher wird konstant mit etwa 8 slm (8000 sccm) gespült. Die Si-polare (0001) Oberfläche bildet nach der Reinigung ein natürliches Oxid, das in einem Temperaturbereich zwischen 800 °C und 1000 °C entfernt werden kann³³. Typischerweise nutzt man dazu einen niedrigen Siliziumfluss von etwa einer Monolage pro Minute, um die Oberflächenstöchiometrie zu erhalten. Da der Ofen diese Option nicht bietet, wird lediglich bei 900 °C unter Argon für 10 min in beiden Wachstumsschritten ausgeheizt. Die Wirksamkeit dieser Methode ist Gegenstand der Untersuchung in Kapitel 3.2.

3.1 Topologische und morphologische Untersuchungen des Wachstums

Die Morphologie der Oberfläche nach dem Wachstum ist hauptsächlich abhängig vom Substrat und dessen Herstellung. Die Fehlorientierung des Wafers bestimmt die Breite w der sich bildenden Terrassen in Relation zur Stufenhöhe h . Eine hohe Fehlorientierung führt dabei zu einem kleinen Breite-Höhe-Verhältnis. Schraubenversetzungen resultieren in Terrassen mit sich drehender Ausrichtung und Stufenversetzungen dienen als Keime mit beschleunigtem Graphenwachstum. Die Kinetik an der Oberfläche ist temperaturgesteuert, sowohl die (unterdrückte) Sublimation des Siliziums als auch die Stufenformierung. Aufgrund der Strukturgrößen und des guten Kontrasts an den Stufen, lassen sich die Terrassen mittels Dunkelfeldmikroskopie analysieren. Abb. 3.3 a) zeigt eine solche Aufnahme aus der Mitte einer Probe, auf der mehrere Terrassen nach der Stufenformierung zu erkennen sind. Da ihre Breiten nicht homogen sind, wird ihre Fläche ermittelt und über die Länge normiert. Über alle sichtbaren und vollständigen Terrassen entsteht damit eine Statistik einer Probe, über die Variation der Wachstumstemperatur T_1 die Temperaturabhängigkeit aus Abb. 3.3 b). Der analysierte Temperaturbereich zwischen 1600 °C und 1900 °C weist ein markantes Maximum bei 1800 °C auf. Abnehmende Breiten bei 1800 °C wurden in späteren Prozessläufen festgestellt. Bis zu diesem Punkt steigen die ermittelten Breiten, darüber hinaus sinken sie wieder. Der ansteigende Bereich lässt sich durch eine Arrhenius-Gleichung beschreiben:

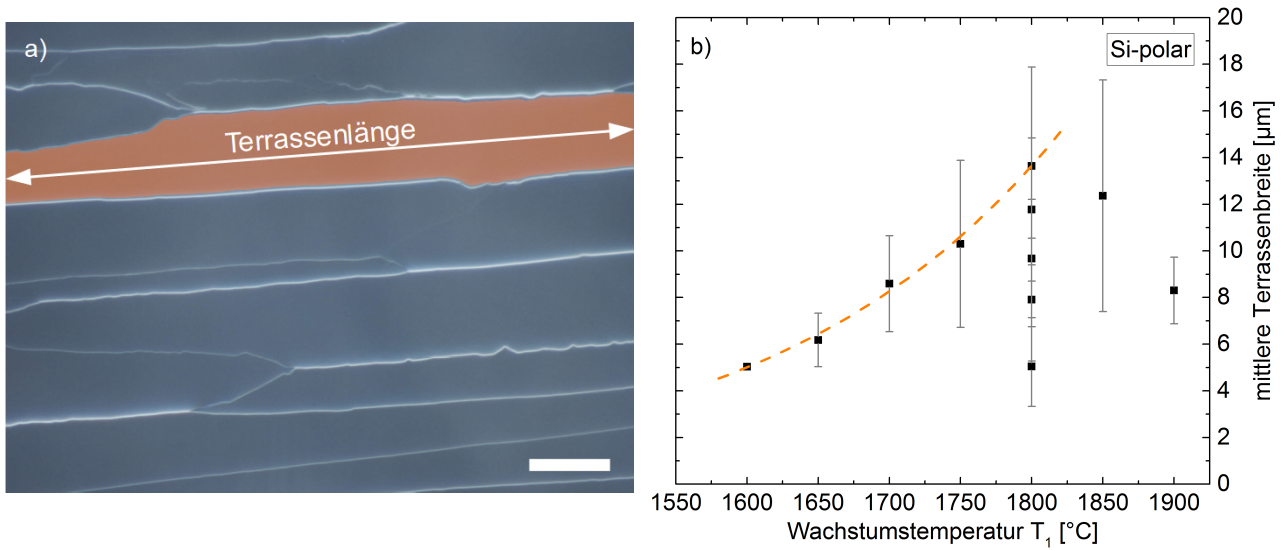


Abb. 3.3 a) Dunkelfeldabbildung einer terrassierten Oberfläche. Die herausgehobene Terrasse ermöglicht die Quantifizierung der Terrassenbreiten über die Bestimmung der Fläche mit anschließender Normierung auf die jeweilige Länge ($T_1 = 1800 \text{ °C}$, Skala 10 µm). b) Gemittelte Terrassenbreiten in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur nach dem ersten Durchlauf. Ein Maximum ist bei 1800 °C erkennbar.

$$w(T) = A e^{-\frac{E_A}{k_B T}} + w_0. \quad (3.2)$$

Mit gegebener Fehlorientierung ergibt sich eine vorterrassierte Oberfläche mit $w_0 = 650 \text{ nm}$ bei einer Stufenhöhe von einer Si-C-Doppellage. Aus der Abhängigkeit lässt sich eine Aktivierungsenergie von $E_A = (1,84 \pm 0,1) \text{ eV}$ anpassen ($A = 4 \cdot 10^5 \text{ µm}$). Temperaturen oberhalb 1800 °C führen zu niedrigeren Terrassenbreiten aufgrund erhöhter Stufengeneration. Die Oberfläche der Terrassen ist atomar glatt mit einer Rauheit von $<0,25 \text{ nm RMS}$, was unterhalb einer Si-C-Doppelschicht liegt. In Abb. 3.4 a) – c) sind AFM-Aufnahmen mit $25 \times 25 \text{ µm}^2$ Ausschnitten Si-polarer Probenoberflächen für

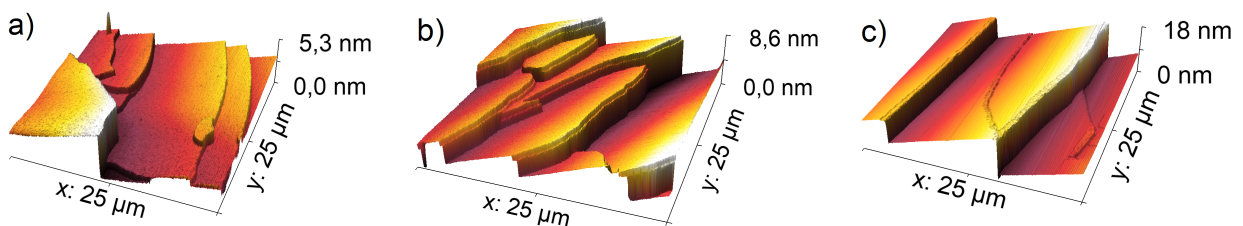


Abb. 3.4 AFM-Aufnahmen der Si-polaren Oberflächentopologie nach dem ersten Wachstumsschritt mit Temperaturen T_1 von a) 1600 °C b) 1700 °C und c) 1800 °C . Mit steigender Temperatur nimmt auch die Stufenhöhe zu. Das Wachstum der ersten Graphenlage ist bei 1800 °C ausgehend von der Stufenkante zu beobachten (mittlere Terrasse).

$T_1 = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ dargestellt. Die Terrassen sind für alle drei Temperaturen sehr homogen ausgebildet und untereinander vergleichbar. Im Hinblick auf die Skalierung der z-Achse zeigt sich eine zunehmende Stufenhöhe mit steigender Temperatur. Des Weiteren zeigt sich ab $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ das beginnende Wachstum der Pufferschicht an der Stufenkante. Dieses Wachstum setzt sich bei $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ weiter in die Stufe hinein fort, mit Anzeichen für weitere Zersetzung an der Kante und damit partielles Wachstum der ersten Graphenlage. Das Höhenprofil des jeweiligen AFM-Ausschnitts wird dazu genutzt, die mittlere Stufenhöhe zu ermitteln. Ähnlich zur Temperaturabhängigkeit der Terrassenbreiten ergibt sich in Abb. 3.5 a) eine Verteilung mit Maximum bei $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Stufenhöhen variieren in einem weiten Bereich von 1 ... 36 SiC-Doppellagen. Da elektrische Bauelemente auch über Stufen hinweg strukturiert werden, ist es sinnvoll die Stufenhöhe möglichst gering zu halten. Feldüberhöhungen können hier beispielsweise zu frühen Durchbrüchen beim Gate-Isolator, schlechten Mobilitäten durch Streuung an den Kanten oder generell schwache Steuerbarkeiten / niedrige Steilheiten aufgrund ungünstiger Feldverteilung führen. Die Korrelation der Terrassenbreiten und der zugehörigen Stufenhöhen in Abb. 3.5 b) resultiert in einer theoretisch zu erwartenden Gauß'schen Verteilung mit Maximum bei etwa $10\text{ }\mu\text{m}$ Terrassenbreite. Über dieses Maximum erhält man den Mittelwert der Fehlorientierung in Form des vizinalen Winkels φ_s

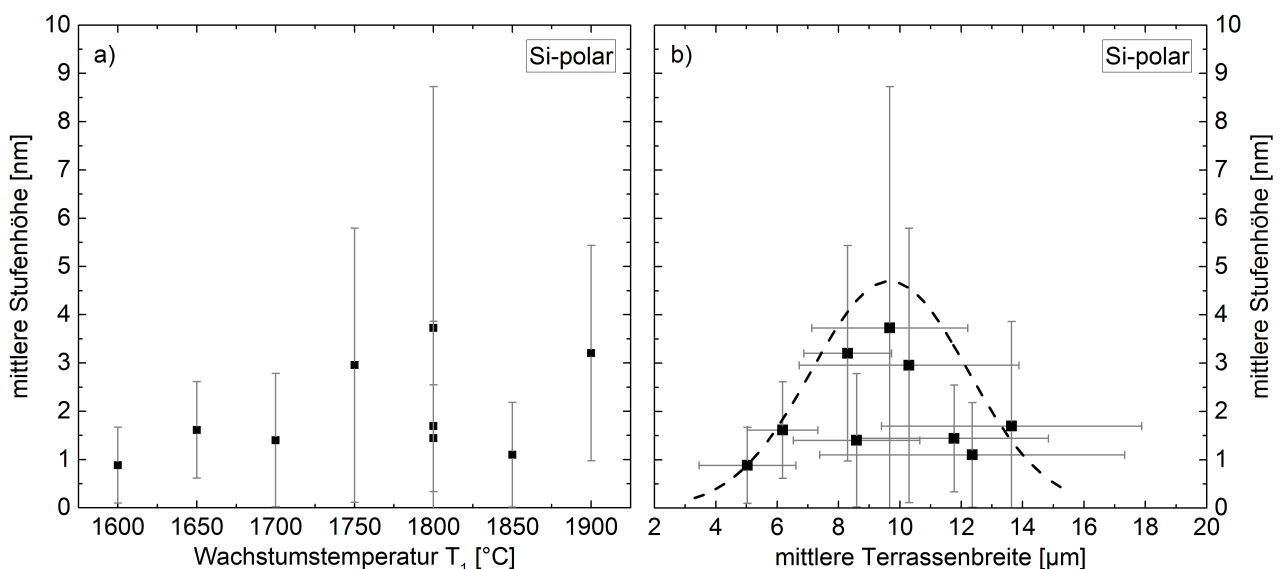


Abb. 3.5 a) Mittlere Stufenhöhe für die Si-polare Oberfläche ermittelt durch AFM-Messungen. b) Korrelation von Terrassenbreiten und Stufenhöhen. Über das Maximum lässt sich auf die Fehlorientierung des on-axis Wafers schließen.

$$\varphi_s = \arctan\left(\frac{h}{w}\right) \approx 0,022^\circ, \quad (3.3)$$

welcher in sehr guter Übereinstimmung mit der Angabe des Datenblatts ist. Die Stufenformierung und letztendlich das Graphenwachstum orientieren sich folglich an der Fehlorientierung des Substrats. Rauschbedingt eignet sich das verwendete AFM nicht für die quantitative Untersuchung des Graphens nach dem zweiten Wachstumsschritt, da die Korrektur des Untergrunds häufig eine oder mehr SiC-Doppellagen herausmittelt und zu falschen Ergebnissen führt. Zusätzlich ist die laterale Auflösung zwar prinzipiell hoch genug, der erforderliche Zeitaufwand für eine hoch aufgelöste Messung mit entsprechend großem Messbereich steht dazu jedoch in keinem Verhältnis – insbesondere in der Keimbildungsphase, in der viele kleine Kristallite entstehen. Daher ist eine Untersuchung der Graphenschichten mittels Rasterelektronenmikroskopie sinnvoll. Sie verbindet kurzen Zeitaufwand beim Erstellen großflächiger Aufnahmen und eine hohe laterale Auflösung von wenigen Nanometern. In Abb. 3.6 a) – c) ist eine Serie von REM-Aufnahmen abgebildet, die verschiedene Stadien des Graphenwachstums zeigt (dunklerer Farbton entspricht dickerem Graphen). In Abb. 3.6 a) wurde eine niedrige Temperatur $T_2 = 1400^\circ\text{C}$ mit langer Heizdauer $t_2 = 120\text{ min}$ kombiniert. Charakteristisch für diese Probe ist stark inhomogenes und polykristallines Wachstum bedingt durch die hohe Gitterfehlpassung bei niedrigen Temperaturen. Das Wachstum in Abb. 3.6 b) weist eine deutlich homogenere Struktur auf mit höherer Kohlenstoffdiffusion, kleine Polykristalle der nächsten

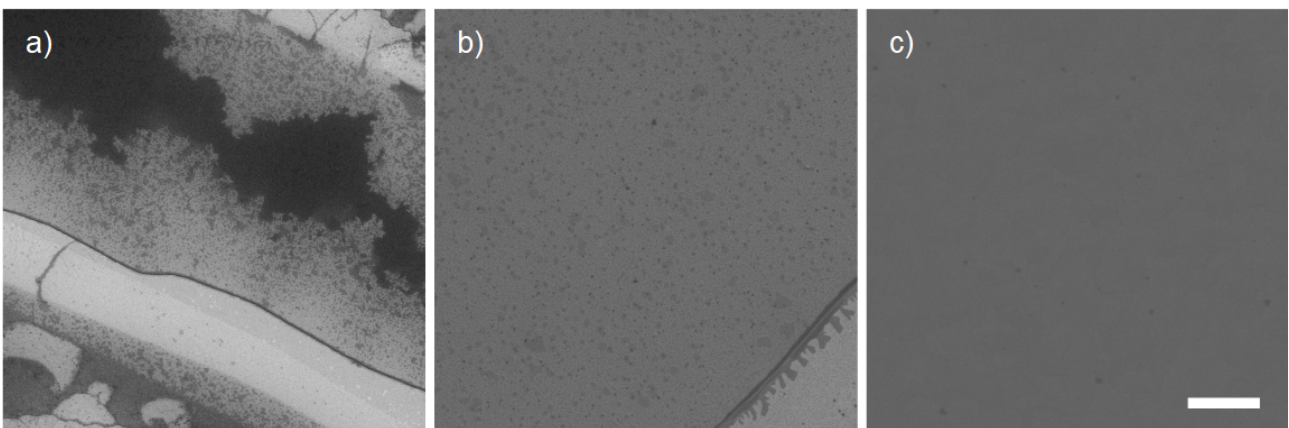


Abb. 3.6 Vergleich von REM-Aufnahmen gleicher Vergrößerung bei 10 kV von unterschiedlichen Si-polaren Proben mit Wachstumstemperaturen T_2 von a) 1400°C (120 min), b) 1550°C (30 min) und c) 1850°C (1 min). Abhängig von der Temperatur werden unterschiedliche Wachstumscharakteristiken sichtbar. Die Skala beträgt 500 nm.

Graphenschicht sind jedoch auch hier erkennbar. Die Prozessparameter sind $T_2 = 1550\text{ °C}$ bei 30 min. Abb. 3.6 c) zeigt das Wachstum mit hoher Temperatur $T_2 = 1850\text{ °C}$ bei kürzest möglicher Heizdauer von 1 min. Dabei entsteht eine sehr homogene Probe, bei der keine einzelnen Kristallite mehr erkennbar sind. Versuche, neben der Homogenität die Lagenzahl über den Farbkontrast der Aufnahmen zu bestimmen, waren nicht erfolgreich. Die Schwierigkeit hierbei besteht darin, einzelne Lagen anhand ihres Farbwertes v_C zu identifizieren. Abb. 3.7 a) zeigt eine frühe inhomogene Probe bei der visuell zunächst zwischen einzelnen Lagen differenziert werden kann. Das Histogramm des Bildes in Abb. 3.7 b) ist jedoch sehr komplex. Zehn Gauß-Funktionen sind mindestens nötig, um das Spektrum anzupassen. Einige der Halbwertsbreiten sind dabei jedoch unplausibel, da eine homogene Monolage Graphen als Referenz keine Breite Verteilung erzeugt. Ausgehend davon sollten alle Verteilungen näherungsweise die gleiche Halbwertsbreite aufweisen. Dadurch entsteht ein sehr großer Fehler bei der Anpassung eines solchen Spektrums, da zwei oder mehr Lagen in einer Verteilung zusammengefasst sein können. Eine Aussage über Schichtdicken in einer REM-Aufnahme ist somit über den Farbwert nicht möglich. Die Homogenität einer Oberfläche ist zunächst eine subjektive Größe. Zur Quantifizierung dieser Größe lässt sich die Entropie heranziehen. Die Entropie S ist eine Zustandsgröße und wird in der Bildverarbeitung definiert durch⁷⁹

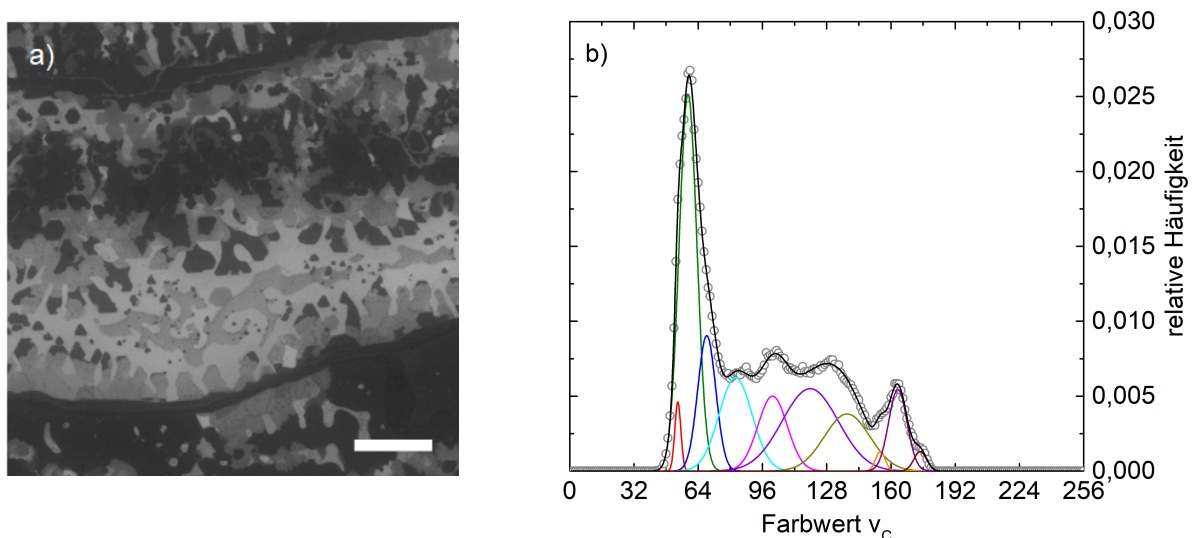


Abb. 3.7 a) REM-Aufnahme mit 10 kV einer frühen Probe gewachsen bei 1700 °C (1 min), die starke Inhomogenitäten bei der Graphendicke und Kristallitgröße aufweist (Volmer-Weber-ähnlich, Skala 500 nm). b) Histogramm der REM-Aufnahme aus a). Die Anpassungen der einzelnen Gauß-Verteilungen sind stark fehlerbehaftet in der Anzahl und den Halbwertsbreiten.

$$S = - \sum_{v_c} p_{v_c} \log_2(p_{v_c}). \quad (3.4)$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeit p_{v_c} für jeden Farbwert v_c ergibt sich dabei aus dem Histogramm. S ist ein Maß dafür, wie viele mikroskopische Zustände besetzt sind. Bei 256 Farbwerten des Graustufenbilds ergibt sich damit eine maximale Entropie von $S = 8$, gleichbedeutend mit maximaler Inhomogenität und äquivalent zu weißem Rauschen. Die minimale Entropie ist $S = 0$ und beschreibt den Fall, dass das Bild aus einem einzigen Farbwert besteht (maximale Homogenität). Für die REM-Aufnahmen in Abb. 3.6 ergeben sich damit die Entropien zu a) $S = 7,35$, b) $S = 5,14$ und c) $S = 2,64$. Zur Identifikation des vorherrschenden Farbwerts / der Schichtdicke wird das Maximum des Histogramms herangezogen (siehe Abb. 3.7 b)). Die Abhängigkeit des Maximums ist in den Abbildungen 3.8 a) und b) als Funktion der ermittelten Bildentropie dargestellt. Die Messpunkte sind farblich kodiert mit der Wachstumstemperatur T_1 in a) und T_2 in b). Für beide Grafiken ist eine Verteilung zu sehen, die eine schmale Breite beim Farbwert für niedrige Entropien und eine große Breite für hohe Entropien aufweist. Der Mittelwert der Verteilung liegt bei $v_c = 127$, da die Helligkeits- und Kontrastautomatik des Mikroskops auf diesen Wert regelt. Das Minimum der Entropie liegt bei $S \approx 2,5$. Kleinere Werte sind nicht erreichbar, da der In-Lens Detektor des Elektronenmikroskops ein Eigenrauschen besitzt und damit eine untere Grenze für S setzt. Entropien größer als $S \approx 6$ führen zu einer Aufspaltung

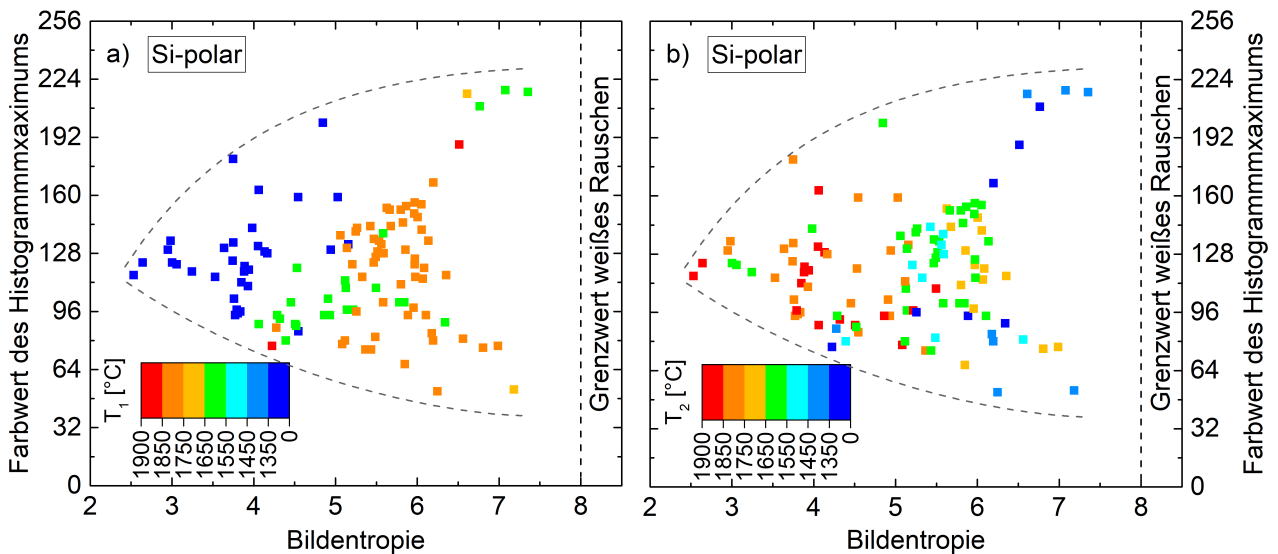


Abb. 3.8 a) Abhängigkeit des Histogrammmaximums von der Bildentropie für die hergestellten Si-polaren Proben. Die Messpunkte sind farblich kodiert mit der Wachstumstemperatur T_1 . b) Daten aus a) kodiert mit der Wachstumstemperatur T_2 .

(Bifurkation) im Histogrammmaximum. Das Wachstum dieser Proben wird charakterisiert durch lokalisierte Kristalle hoher Schichtdicke mit wenig bis keinem umgebenden Graphen (Volmer-Weber-ähnlich). Je nach Flächenanteil im Bild zeigt das Maximum damit entweder die dickeren Kristallite oder ihre Umgebung (Pufferschicht oder reines SiC) an. Die aufgeprägte Temperaturskala für T_1 zeigt eine klare Tendenz zu kleineren Entropien für niedrige Temperaturen. Im direkten Vergleich zwischen den Abbildungen 3.8 a) und b) weisen die Proben niedrige Entropien auf, die bei niedrigen Temperaturen T_1 und hohen Temperaturen T_2 gewachsen wurden. Daher wurde im Verlauf der Wachstumsoptimierung die Prozessierung geändert. Das Stufenwachstum wird übersprungen und lediglich die Graphenisierung im zweiten Schritt durchgeführt. $T_1 = 0^\circ\text{C}$ entspricht diesem geänderten Prozess. Zu Vergleichszwecken ist die Analyse der Entropie auch auf die gewachsenen C-polaren Proben angewendet und in Abb. 3.9 a) für die Temperatur T_1 und in b) für Temperatur T_2 zu sehen. Die Verteilung der Entropie ist auf Werte zwischen $S = 4$ und $S = 7$ beschränkt und damit enger als auf den Si-polaren Proben. Das bedeutet, das Wachstum ist auf der C-polaren Oberfläche grundsätzlich inhomogener und Stranski-Krastanov-ähnlich. Eine Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur ist weder für Abb. 3.9 a) noch b) erkennbar. Obwohl ein großer Temperaturbereich beim Wachstum abgedeckt wurde, ist kein Frank-van-der-Merwe-ähnliches Wachstum mit niedriger

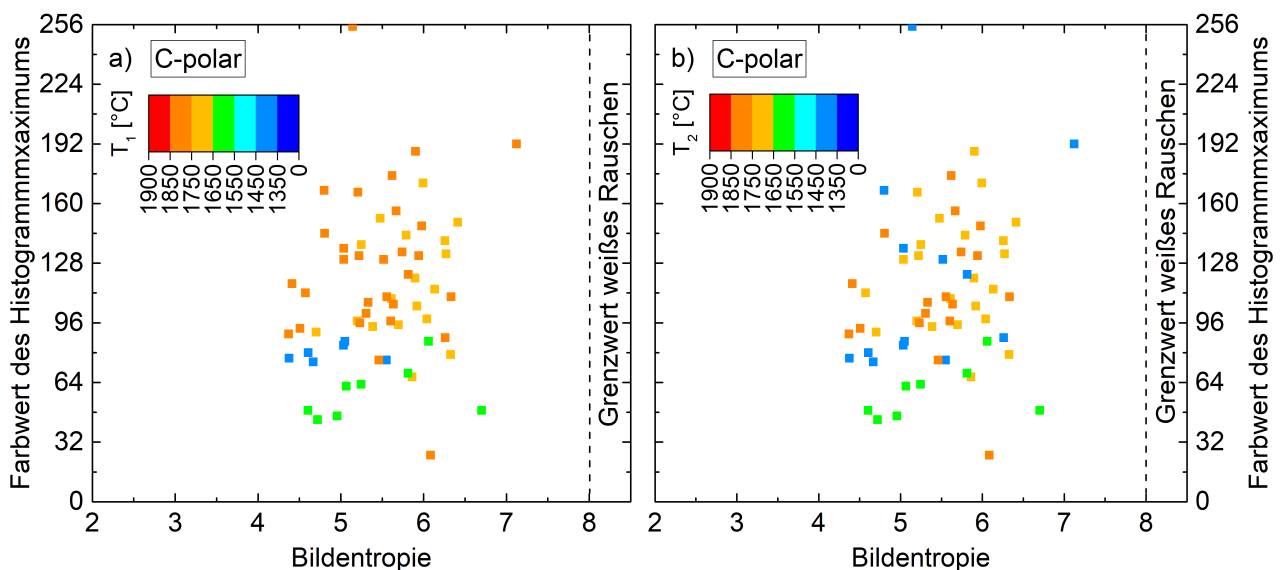


Abb. 3.9 a) Abhängigkeit des Histogrammmaximums von der Bildentropie für die hergestellten C-polaren Proben. Die Messpunkte sind farblich kodiert mit der Wachstumstemperatur T_1 . Die Verteilung der Entropie ist schmal bei großer Streuung des Maximums. b) Daten aus a) kodiert mit der Wachstumstemperatur T_2 .

Entropie nachweisbar. Es ist daher anzunehmen, dass mit der verwendeten Anlage kein kontrolliertes Wachstum auf der C-polaren Oberfläche möglich ist. Neben den Wachstumstemperaturen T_1 und T_2 wurde die Heizdauer t_2 im zweiten Wachstumsschritt ebenfalls variiert. Abb. 3.10 a) und b) zeigen die Entropien in Abhängigkeit von der Wachstumsdauer t_2 , jeweils in Korrelation zu T_1 und T_2 . Durch den großen Einfluss der Wachstumstemperaturen sind die Entropien in einem großen Bereich gestreut. Bei steigender Dauer t_2 zeigt sich eine zunehmende mittlere Entropie. Unter Berücksichtigung der zugeordneten Temperaturen erkennt man, dass wie bereits in Abb. 3.8 ersichtlich, tiefere Temperaturen T_1 in niedriger Entropie resultieren. Des Weiteren ist eine Tendenz erkennbar, dass ebenfalls kurze Prozesszeiten günstig für hohe Homogenitäten sind. Extrapoliert man sinkende Temperaturen und kürzer werdende Heizdauern für eine Minimierung der Entropie, ist auch hier zu schlussfolgern, dass der Stufenformierungsschritt für CMP polierte Proben die Graphenisierung negativ beeinflusst und somit aufgegeben werden sollte. Für Substrate mit geringerer Oberflächenqualität, beispielsweise optisch polierte Proben mit Polierspuren, kann eine solche Vorbehandlung dennoch sinnvoll sein zum Ausheilen der Defekte. In Abb. 3.8 b) zeigt sich eine ähnliche Tendenz mit umgekehrter Temperaturabhängigkeit von T_2 . Lange Heizdauern t_2 und niedrige Temperaturen T_2 erzeugen inhomogene Graphenschichten. Die niedrigste Entropie wird mit hoher Temperatur T_2 und niedriger Wachstumsdauer t_2 erreicht. In der

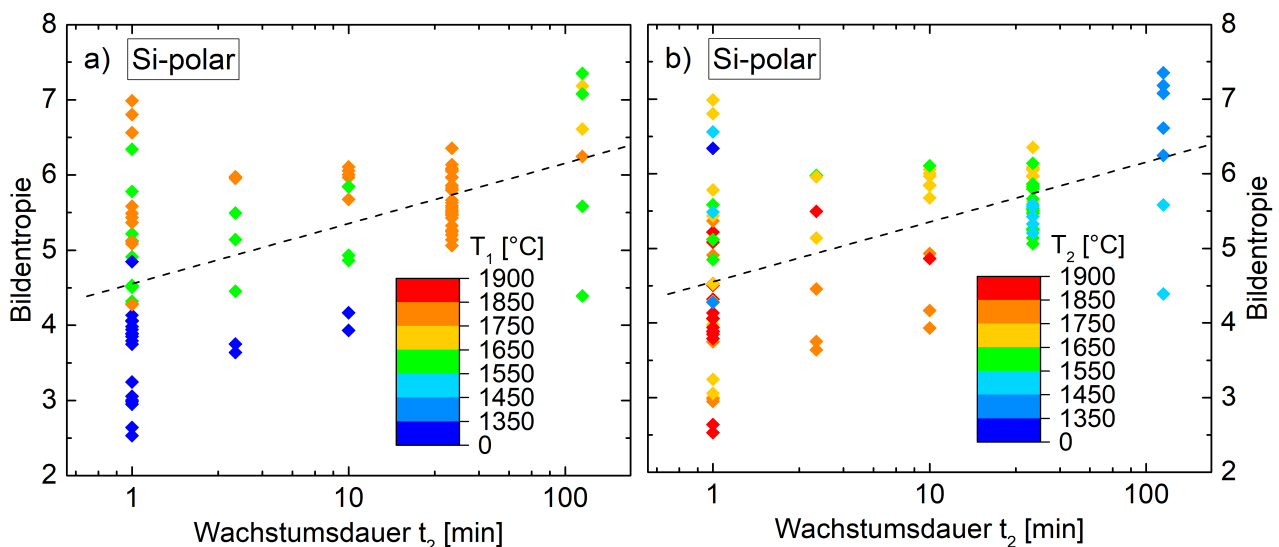


Abb. 3.10 a) Abhängigkeit der Entropie von der Wachstumsdauer t_2 . Die Datenpunkte sind mit den Temperaturen T_1 kodiert. b) Daten aus a) kodiert mit der Temperatur T_2 .

Historie jedes einzelnen Messpunkts steckt jedoch nicht nur die Temperatur und die Heizdauer, sondern auch die Dauer des Aufheizens und Abkühlens (insbesondere wenn $T_2 > 900\text{ °C}$). Bei möglichst hoher Temperatur T_2 und möglichst niedriger Heizdauer t_2 sind die physikalischen Grenzen des Ofens allerdings schnell erreicht. Den Daten zufolge müsste die Gesamtprozesszeit (Heizdauer inklusive Aufheiz- und Abkühlzeit) verkürzt werden, was Heizraten größer als 10 K/min bedeutet. Einen gewissen Einfluss auf diese Abhängigkeit hat auch die Sublimation des Kohlenstoffs von Heizmäandern und Graphitaukleidung. Ein kohlenstoffreiches Wachstum kann die Graphenbildung ähnlich zu CVD Wachstumsprozessen⁸⁰ beschleunigen und verkürzt somit die Heizdauer pro Monolage zusätzlich.

3.2 Nachweis von Graphen mittels Elektronenbeugung und Photoelektronenspektroskopie

Es gibt viele Methoden, die zum Nachweis von Graphen geeignet sind und sich über die letzten Jahre etablierten. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)^{81,82} und Rastertunnelmikroskopie (STM)^{83,84} sind neben der Strukturanalyse auch bei Untersuchungen von (gezielten) Defekten⁸⁵ und der Transporteigenschaften⁸⁶ oder magnetischer Kanteneffekte⁸⁷ im Graphen bewährte Methoden. Beugungen an schnellen Elektronen in streifendem Einfall (*Reflection High Energy Electron Diffraction* (RHEED))^{88,89} oder langsamen Elektronen (*Low Energy Electron Diffraction* (LEED))^{33,78,90} gewähren Zugriff auf die strukturellen Änderungen, die während des epitaktischen Wachstums auftreten. Die Elektronenspektroskopie erlaubt es in Form der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)^{91,92} die Bindungsenergien des Graphens zu bestimmen, die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (ARPES) den direkten Zugang zur Bandstruktur^{91,93}. Die optischen Methoden der Raman- und Infrarotspektroskopie seien hier der Vollständigkeit halber erwähnt. Sie werden in den Kapiteln 4 und 5 gesondert behandelt.

Zum Nachweis des Graphens werden im Folgenden drei Methoden genutzt. Zunächst erfolgt eine Analyse mit LEED zum strukturellen Nachweis des Graphens. Im Anschluss wird mittels XPS die Bindungsstruktur im Γ -Punkt und die Bandverbiegung des SiCs

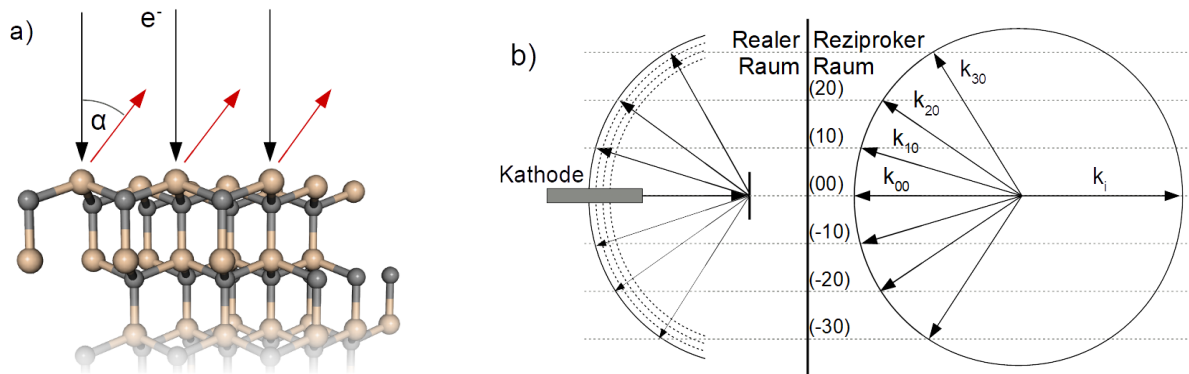


Abb. 3.11 a) Funktionsprinzip von LEED. Einfallende Elektronenstrahlen werden an den oberen Lagen des Substrats (hier eine 6H-SiC 3×3 Superzelle) reflektiert und interferieren. b) Durch Interferenz kommt es zu Beugungsmustern, die durch Wechselwirkungen der Elektronen mit einer Phosphorschicht auf dem Halbkugelschirm sichtbar werden. Die Beugungsordnungen $k_{00} \dots k_{30}$ sind dann direkt ablesbar.

untersucht. ARPES-Messungen ermöglichen eine Analyse des für die elektronischen Eigenschaften wichtigen K-Punkts und die Lage des Fermi-Niveaus. LEED nutzt Elektronenbeugung um die Struktur von Oberflächen zu analysieren. Dazu werden Elektronen mit kinetischen Energien zwischen mehreren zehn und einigen hundert Elektronenvolt auf die Probenoberfläche beschleunigt und in einer Kosinusverteilung rückgestreut⁹⁴. Die rückgestreuten Elektronen interferieren miteinander konstruktiv oder destruktiv in Abhängigkeit des Rückstreuwinkels (siehe Abb. 3.11 a)) und ihrer Phasendifferenz. Die Beugungsbedingung ist analog zu Bragg gegeben durch

$$n_B \lambda = a \sin(\alpha), \quad (3.5)$$

mit dem Winkel zur Oberflächennormalen α , der Gitterkonstante a und der Beugungsordnung n_B . Die Wellenlänge des einfallenden Elektrons ergibt sich aus der de-Broglie-Relation und der Energie $E_{\text{kin}} = q_{\text{el}} U$:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 m_e q_{\text{el}} U}}. \quad (3.6)$$

Dabei steht m_e für die Elektronenmasse, q_{el} für die Elementarladung und U beschreibt die Beschleunigungsspannung. Das Beugungsbild, das auf dem Schirm in Abb. 3.11 b) entsteht, ist ein Abbild des reziproken Gitters, die Beugungsordnungen werden gemäß der Miller'schen Indizes mit (h,k) benannt. Dringt der Elektronenstrahl tiefer in die Probe ein überlagern die darunter liegenden Gitterebenen das Beugungsbild der Oberfläche, jedoch mit sinkender Intensität je weiter die jeweilige Ebene von der Oberfläche entfernt ist. Bei LEED Messungen von Graphen ist daher bei entsprechender Elektronenenergie auch

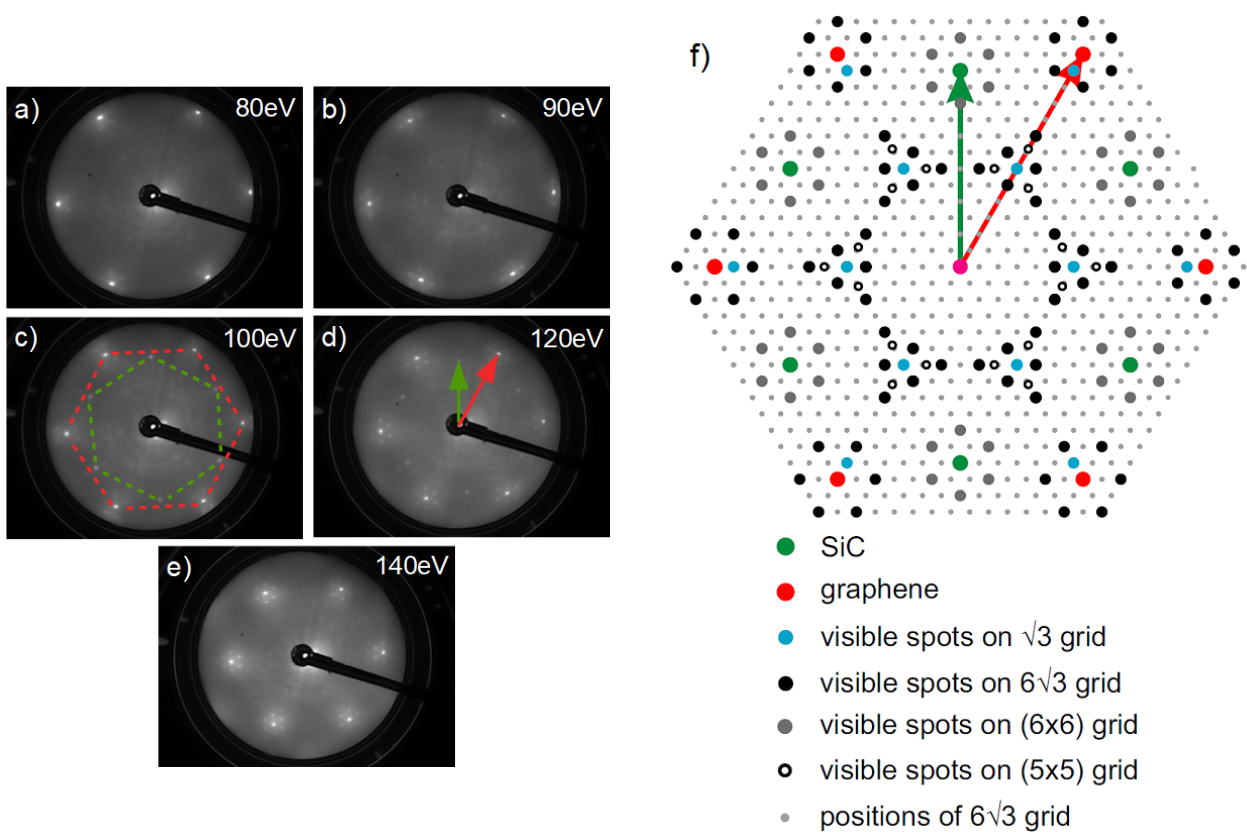


Abb. 3.12 a)-e) LEED Beugungsbilder für verschiedene Elektronenenergien zwischen 80 ... 140 eV einer partiell bilagigen Probe, hergestellt bei $T_2 = 1800^\circ\text{C}$ (1 min). Graphen besitzt eine kleinere Gitterkonstante ($2,46\text{ \AA}$) als SiC ($3,08\text{ \AA}$) und erzeugt so in Bild c) das größere reziproke Gitter (rot) und ist gegenüber dem SiC (grün) um 30° gedreht. Die $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})$ $R30^\circ$ Struktur der Pufferschicht wie auch das hexagonale Beugungsbild für Graphen ist auf allen Aufnahmen erkennbar. f) Theoretisches Beugungsbild einer Heterostruktur auf Basis von $6H\text{-SiC}$ / Graphen zum Vergleich⁹³.

stets das Beugungsbild des Substrats zu sehen. Abb. 3.12 a) bis e) zeigen Beugungsbilder in Abhängigkeit der Beschleunigungsenergie von 80 ... 140 eV. Die Probe wurde bei $T_2 = 1800^\circ\text{C}$ (1 min) gewachsen und weist partielles Bilagenwachstum auf ($S = 5,25$). Für niedrige Beschleunigungsspannungen ist zunächst nur das reziproke Gitter des Graphens sichtbar. Mit steigender Elektronenenergie erhöht sich die Sichtbarkeit der $6\sqrt{3}$ Struktur und ab 100 eV ist auch das reziproke SiC Gitter erkennbar. Abb. 3.12 c) zeigt einen Vergleich der reziproken Gitter von Graphen (rot) und SiC (grün). Die 30° Rotation beider Gitter zueinander ist klar zu erkennen. Da Graphen die kleinere Gitterkonstante ($2,46\text{ \AA}$) gegenüber SiC ($3,08\text{ \AA}$) besitzt, beschreibt es das größere reziproke Gitter. Die gezeigte kommensurable $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})$ $R30^\circ$ Überstruktur ist folglich der Nachweis für Graphen, wie auch von anderen Arbeitsgruppen gezeigt^{74,95}.

Da LEED keine Information über die elektronische Struktur des heterogenen Materialsystems enthält, sind Messungen mittels Photoelektronenspektroskopie durchgeführt worden. Photoelektronenspektroskopie im Allgemeinen basiert auf Einsteins Photoeffekt⁹⁶, bei dem Elektronen aus dem Valenzband herausgelöst werden und so die elementspezifische Austrittsarbeit Φ_A im Bereich von $\sim 2 \dots 6$ eV ermittelt werden kann. XPS arbeitet mit einer deutlich höheren Photonenenergie, im vorliegenden Fall mit der $AlK\alpha$ -Linie als Röntgenquelle und einer Energie von 1486,6 eV. Durch die hohen Energien ist XPS in der Lage, alle relevanten Bindungsenergien im gemessenen Energiespektrum abzubilden. Die Detektionsgrenze liegt etwa bei 0,1 Atom-% (elementabhängig), was einer Konzentration von etwa $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ im Volumen oder $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ an der Oberfläche entspricht. XPS ist eine oberflächensensitive Messtechnik. Kinetische Energien von einigen hundert Elektronenvolt resultieren in mittleren freien Weglängen der herausgelösten Elektronen von nur wenigen Nanometern⁹⁷. Das Funktionsprinzip von XPS ist in Abb. 3.13 a) dargestellt. Ein einfallendes Photon der Energie $h\nu$ wechselwirkt mit einem kernnahen Elektron aus der 1s-Schale. Durch die hohe Energie des Lichtquants wird das Elektron aus dem Material herausgelöst und kann so detektiert werden. Die gemessene kinetische Energie des Elektrons ergibt sich aus der Differenz der Photonenenergie, der Bindungsenergie E_B und der Austrittsarbeit Φ_A ⁹⁸:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi_A. \quad (3.7)$$

E_B beschreibt die Bindungsenergie in Relation zum Fermi-Niveau, Φ_A die Austrittsarbeit als Energiedifferenz zwischen Fermi-Niveau und Vakuumkante. Nicht besetzte Zustände in Elektronenschalen können durch unterschiedliche Rekombinationsprozesse wieder aufgefüllt werden. Grundsätzlich unterscheidet man hier zwischen strahlenden und nichtstrahlenden Übergängen. Strahlende Übergänge zeichnen sich durch die Emission von Lichtquanten aus, deren Energie der Energiedifferenz der beteiligten Energieniveaus entspricht. Nichtstrahlende Übergänge bauen die freiwerdende Rekombinationsenergie durch inelastische Stöße ab, regen Phononen oder weitere Elektronen an. Die Anregung von weiteren Elektronen in höheren Schalen nennt man auch Auger-Rekombination. Übergänge mit Elektronenemission werden im XPS Spektrum ebenfalls sichtbar. Abb. 3.13 b) zeigt zwei XPS Spektren einer Probe, die bei 1850 °C (1 min) gewachsen wurde

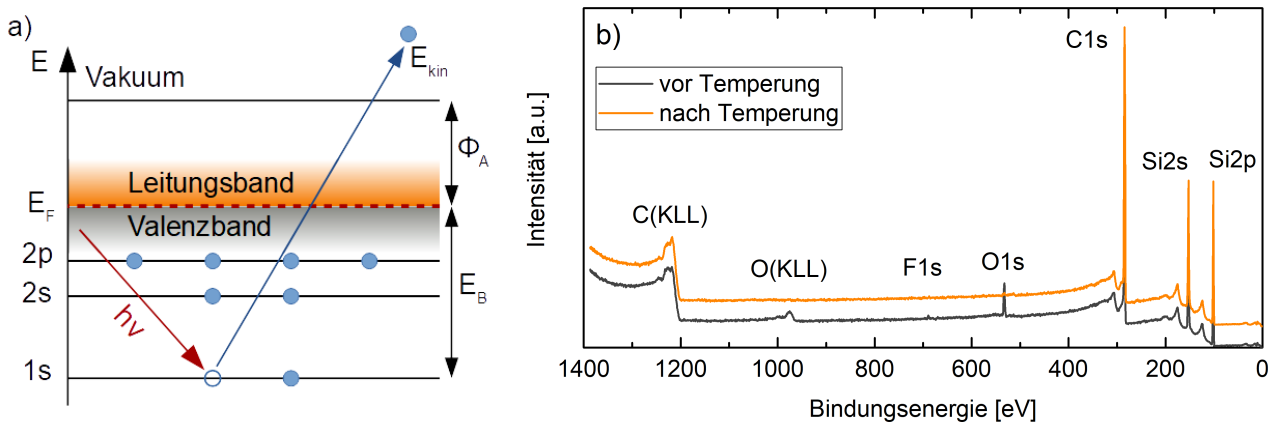


Abb. 3.13 a) Funktionsprinzip der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Absorption von Röntgenphotonen und Emission von Elektronen erlauben die Bestimmung der Bindungsenergie E_B und der Austrittsarbeit Φ_A . b) Vergleich zweier XPS Spektren einer Graphenprobe vor und nach einer Temperung bei 500 °C (5 min) zur Entfernung von Adsorbaten mit Sauerstoff- und Fluoranteil.

(S = 3,31), vor und nach dem Ausheizen für 5 min bei 500 °C. Die Spektren entstanden innerhalb der „Nanolab“ Plattform im XPS Modul von Scienta bei einem Umgebungsdruck von rund $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Als Röntgenquelle kam eine SAX-100 (Al $K\alpha$ Linie mit 1486,6 eV) in Verbindung mit einem Monochromator (XM-780) zum Einsatz. Gemessen wurde unter senkrechter Emission bei einem Öffnungswinkel von 8°. Die Messfläche beträgt etwa 2×2 mm² und befindet sich im Zentrum der Probe. Das Spektrum vor der Temperung entspricht der Entnahme aus der Probenschachtel, etwa zwei Tage nach dem Wachstum im Ofen. Das kombinierte Valenzband der Graphen / SiC Heterostruktur liegt bei Energien von 0 ... 40 eV. Es ist sehr sensitiv für Änderungen der Bindungsverhältnisse. Bei höheren Bindungsenergien zwischen 100 ... 200 eV sind die Peaks für die Si2p und Si2s Orbitale zu sehen, gefolgt vom C1s Peak bei knapp unterhalb von 300 eV⁹⁹. Jeder dieser Peaks besitzt einen begleitenden Satellitenpeak etwa 22 eV oberhalb der jeweiligen Bindungsenergie. Der Ursprung der Satelliten liegt in der Anregung von Elektronen in höhere unbesetzte Zustände des Atoms. Als Folge davon sinkt die Energie kernnaher Elektronen und verschiebt E_B zu höheren Energien. Auf der Probenoberfläche sind des Weiteren Sauerstoff und Fluor als Adsorbate zu finden. Sauerstoff gelangt in Form von Wasser aus der Luftfeuchtigkeit auf die Probe. Das Fluor ist eine Folge des Ausgasens der Probenschachtel (Fluoroware®), die aus einem leitfähigen PTFE-Derivat besteht. Bei Energien oberhalb 900 eV sind zwei Auger-Übergänge zu sehen, für Sauerstoff bei etwa 970 eV und Kohlenstoff bei 1220 eV. Die Energien der Übergänge sind nicht die

tatsächlichen Energien, sondern das Ergebnis der Berechnung von E_B . Die korrekte Lage der Übergänge erhält man im gemessenen Spektrum E_{kin} . Nach der Temperung der Probe sind die Adsorbate verschwunden und das reine Graphen ist messbar. Das Wachstum von Graphen auf dem SiC führt zu einer Änderung der Bindungsstruktur (Pufferschicht) im oberflächennahen Bereich und damit zu einer Bandverbiegung. Die Bandverbiegung ist abhängig von der Lage des Fermi-Niveaus im SiC (und im Graphen) und damit der Dotierung, sowohl im nicht-interkalierten³⁸ als auch im interkalierten Zustand^{39,100}. Abb. 3.14 a) zeigt ein Schema des Bänderdiagramms in Kombination mit dem detaillierteren XPS Spektrum. Das XPS Spektrum ist auf die relevanten Peaks reduziert und entsprechend skaliert. Das Valenzband ist einfach und zehnfach vergrößert dargestellt, um die Valenzbandkante besser hervorzuheben. An ihr wird durch den Schnittpunkt zweier Geraden, die an die Kante und den Untergrund angepasst werden, das

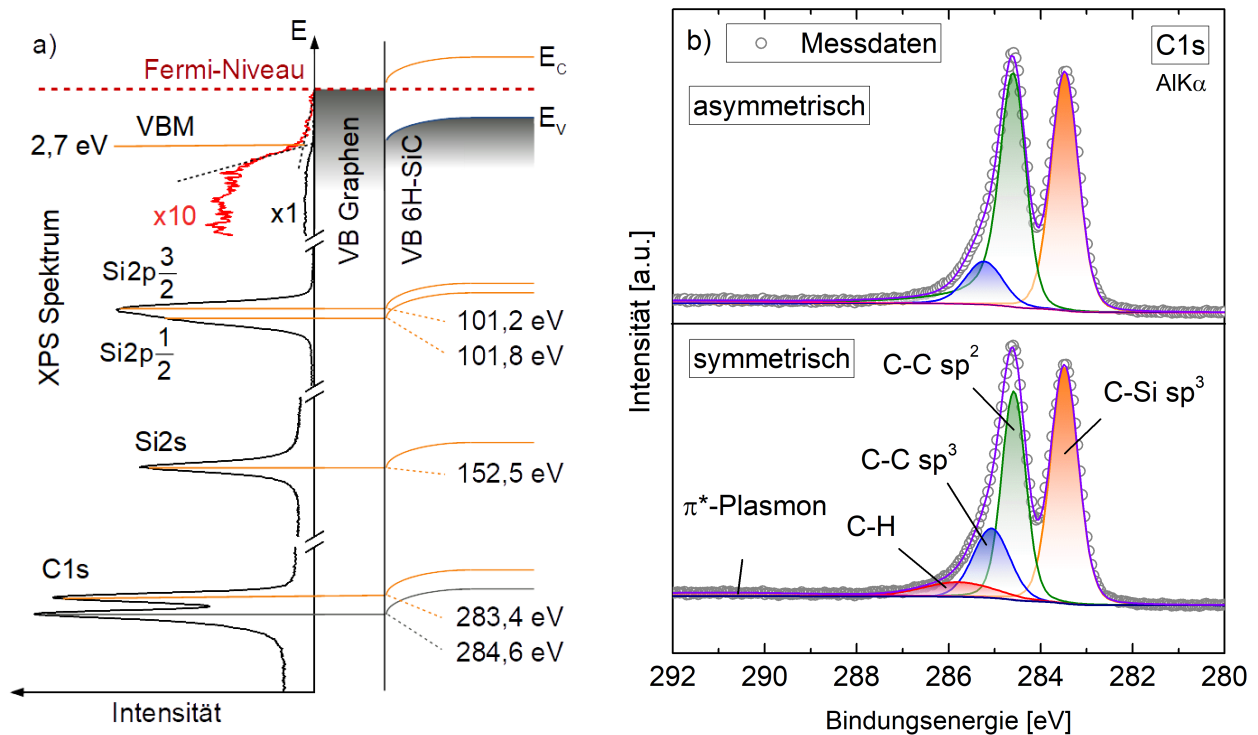


Abb. 3.14 a) Schema des Bänderdiagramms der Heterostruktur Graphen / 6H-SiC in Kombination mit einem gemessenen XPS Spektrum. Die spezifischen Bindungsenergien des Siliziumkarbids und des Graphens sind markiert. Das Valenzbandmaximum des SiCs ist mit 2,7 eV nach unten verschoben. b) Vergleich des Detailspektrums der C1s Peaks für Anpassung mit symmetrischen und asymmetrischen Funktionen. Das Spektrum zeigt die beiden Peaks des Kohlenstoffs für SiC bei 283,4 eV (C-Si) und für Graphen bei 284,6 eV (C-C). Der Graphen-Peak ist asymmetrisch. Für die Peak-Analyse wurde ein Shirley-Untergrund genutzt.

Valenzbandmaximum bestimmt. Daraus resultiert eine Energiedifferenz von 2,7 eV zur Fermi-Kante. Bei einem Fermi-Niveau des semi-isolierenden 6H-SiCs in der Mitte der Bandlücke ergibt sich somit eine Abwärtsbandverbiegung von etwa 1,2 eV. Der so entstandene Potentialtopf führt zu Transfer-Dotierung (n-Typ) im Graphen. Der Si2p Peak des XPS-Spektrums ist aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung aufgespalten in $2p^{1/2}$ (101,8 eV) und $2p^{3/2}$ (101,2 eV). Die Besetzung mit zwei Elektronen des $2p^{1/2}$ - und mit vier Elektronen des $2p^{3/2}$ -Orbitals führt zu einer Intensitätsverteilung beider Peaks von 1:2. Der Si2s Peak liegt bei 152,5 eV, die Bindungsenergie des Si1s Orbitals bei ~ 1850 eV¹⁰¹ und damit außerhalb des Anregungsbereichs der AlK α -Strahlung. Der C1s Peak ist aufgrund der Heterostruktur SiC / Graphen aufgespalten. Die sp^3 -hybridisierte Bindung zwischen Si und C besitzt eine niedrigere Bindungsenergie (283,4 eV) als die sp^2 - oder sp^3 -hybridisierten Bindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen (284,6 eV)⁹¹. Das Detailspektrum der C1s Peaks ist in Abb. 3.14 b) zu sehen und zeigt die Anpassung mittels symmetrischen sowie asymmetrischen Funktionen unter Berücksichtigung des Untergrunds mittels Shirley Näherung. In der Literatur sind beide Varianten vertreten^{92,39,102,103}. Die Asymmetrie des sp^2 -Peaks korreliert mit der Qualität des Graphens und damit auch mit dem Anteil an sp^3 -hybridisierten Bindungen¹⁰⁴ – je höher die Qualität, desto niedriger die Asymmetrie¹⁰⁵. Auch andere Peaks, wie zum Beispiel der Si2s weisen eine Symmetrie auf, weswegen Asymmetrieeffekte für den jeweiligen Einzelfall betrachtet werden müssen. Diese Tatsache macht eine Anpassung an die Messdaten sehr schwierig. Die verwendete symmetrische Funktion (in CasaXPS als GL() definiert) basiert auf der Interpolation einer Gauß- und einer Lorentz-Funktion der Form

$$f_{sym}(E) = \frac{(1-m_f)}{e^{\left(4 \ln 2 \frac{(E-E_B)^2}{\sigma^2}\right)}} + \frac{m_f}{1 + 4 \frac{(E-E_B)^2}{\sigma^2}}, \quad (3.8)$$

wobei σ für die Halbwertsbreite steht und E_B für die spezifische Bindungsenergie. Der Parameter m_f beschreibt den Anteil der Gauß- beziehungsweise Lorentz-Funktion an der Gesamtfunktion $f_{sym}(E)$. Der Lorentz-Anteil definiert sich durch die resonante Anregung der Bindungsenergie. Der Gauß-Anteil umfasst im Allgemeinen zwei Einflussfaktoren. Zum einen eine anlagenbedingte Verbreiterung aufgrund der Dispersion des Röntgenstrahls und des Analysators und zum anderen eine probenbedingte Verbreiterung aufgrund variierender Bindungsverhältnisse im untersuchten Volumen (z.B. durch Defekte oder

Verspannung). Der asymmetrische Peak basiert auf der Gauß-Lorentz-Funktion $f_{\text{sym}}(E)$, die beiden Flanken werden jedoch unterschiedlich skaliert:

$$f_{\text{asym}} = \begin{cases} f_{\text{sym}}^{\alpha}(E), & E \leq E_B \\ f_{\text{sym}}^{\beta}(E), & E \geq E_B \end{cases}, \quad (3.9)$$

wobei $\alpha = 1$ konstant gehalten wird. Bei der symmetrischen Anpassung lässt sich der C1s Doppelpeak mit einer, respektive drei Funktionen anpassen. Der Peak bei 284,6 eV beinhaltet sowohl die sp^2 -Hybridisierung des Graphens, als auch einen gewissen Anteil der sp^3 -Hybridisierung⁹¹. Die Intensität des sp^3 -Peaks wird größtenteils durch die Pufferschicht bestimmt, aber auch durch Defekte im Graphen und, bedingt durch das kohlenstoffreiche Wachstum, im SiC an der Grenzfläche zwischen Substrat und Pufferschicht. Ein weiterer, schwacher Peak befindet sich bei 285,9 eV. Die Zuordnung dieses Peaks ist schwierig, liegen die Bindungsenergien des Kohlenstoffs sehr vieler organischer Moleküle an dieser Stelle¹⁰⁶. Dies beinhaltet dabei sowohl C-O-Bindungen als auch C-H-Bindungen. Da auf dieser Probe kein Sauerstoff gemessen werden konnte, wird dieser Peak daher zunächst einer C-H-Bindung zugeordnet. Der Ursprung kann ebenfalls in der Probenschachtel liegen, in diesem konkreten Fall bestehend aus Polyethylen. Die vergleichsweise breite Resonanz bei 291 eV kennzeichnet die Satellitenstruktur des Kohlenstoffs in Form des π^* -Plasmons¹⁰⁷. Das Spektrum mit angepassten asymmetrischen Funktionen weist bei gleicher Anpassungsqualität keinen Peak für die C-H-Bindung auf. Der sp^2 - und sp^3 -Peak decken durch die Asymmetrie diesen Bereich des Spektrums vollständig ab. Die ermittelten Parameter der Anpassungen des Graphens und SiCs beider Spektren sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Die Bindungsenergien der jeweiligen Hybridisierungen sind im Vergleich nahezu identisch. Die Flächenanteile weisen allerdings erhebliche Unterschiede auf. Da sich die Dicke der Graphenschicht über die

Bindungstyp	Symmetrisch		Asymmetrisch	
	E_B [eV]	Fläche [%]	E_B [eV]	Fläche [%]
C-Si sp^3	283,48	46,1	283,47	41,0
C-C sp^2	284,59	36,3	284,55	51,7
C-C sp^3	285,10	17,6	285,16	7,3

Tab. 3.3 Vergleich der Anpassungen des C1s Spektrums aus Abb. 3.14 b) mittels symmetrischen und asymmetrischen Funktionen. Der C-Si Peak ist in beiden Fällen symmetrisch angepasst.

Intensitäten der beiden C1s Peaks berechnet, ist eine hohe Abweichung zwischen beiden Ergebnissen zu erwarten. Die Intensität I eines XPS-Signals

$$I \propto K \sigma N \quad (3.10)$$

ist unter anderem abhängig vom Photoionisierungsquerschnitt σ , der Atomdichte N und vom Faktor K , der unter anderem die Intensität des Röntgenstrahls, die Messfläche, die energieabhängige Transmission des Analysators und die Wahrscheinlichkeit, eine verlustfreie Anregung eines Elektrons zu bewirken, beinhaltet¹⁰⁸. Vergleicht man jedoch energetisch nahezu gleiche Übergänge des gleichen Elements, lassen sich diese Unbekannten eliminieren und das Verhältnis der Intensitäten vereinfacht sich zu

$$\frac{I_G}{I_S} = \frac{N_G}{N_S} \left(e^{\frac{t_{\text{Graphen}}}{\lambda}} - 1 \right), \quad (3.11)$$

mit λ als mittlere freie Weglänge, I_G und I_S als Intensitäten der jeweiligen Peaks von Graphen und Substrat im XPS-Spektrum. N_G und N_S beschreiben die jeweiligen Atomdichten der kommensurablen Überstruktur. Daraus resultiert die Schichtdicke

$$t_{\text{Graphen}} = \lambda \ln \left(1 + \frac{I_G N_S}{I_S N_G} \right). \quad (3.12)$$

Die inelastische mittlere freie Weglänge eines Elektrons mit der Energie $E_{\text{kin}} = h\nu - E_B = 1202 \text{ eV}$ beträgt im Graphen zwischen zwei und drei Nanometern^{97,109}, daher wird mit einem Mittelwert von $\lambda = (2,5 \pm 0,5) \text{ nm}$ gerechnet. Aus den Verhältnissen der C1s Intensitäten aus Abb. 3.14 b) und dem Verhältnis der Atomdichten $N_S/N_G = 54/169$ folgen schließlich Schichtdicken von $t_{\text{Graphen,sym}} = (0,59 \pm 0,12) \text{ nm}$ und $t_{\text{Graphen,asym}} = (0,82 \pm 0,16) \text{ nm}$. Abzüglich der Bindungslänge der Pufferschicht ($0,25 \text{ nm}$), ergeben sich mittlere Lagenanzahlen von $n_{\text{sym}} = (1,0 \pm 0,25) \text{ ML}$ und $n_{\text{asym}} = (1,72 \pm 0,43) \text{ ML}$. Aufgrund der hohen Abweichung und niedrigen lateralen Auflösung ist rein auf Basis der XPS-Messung insbesondere für inhomogene Proben keine exakte Angabe der tatsächlichen Lagenzahl (oder Verteilung) möglich. Daher wurde eine vergleichbare Probe ($T_1 = 1800 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 min) mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie vermessen ($S = 5,25$). Die Entropie zeigt an, dass hier ein relativ hoher Grad an partieller Bedeckung vorhanden ist.

Durch ARPES wird es ermöglicht, Informationen über die Winkelabhängigkeit und Energieverteilung der Photoelektronen zu erhalten. Ihre kinetische Energie wird in Abhängigkeit des Einfallswinkels Θ der Röntgenphotonen und des Rotationswinkels der

Probe Φ gemessen (siehe Abb. 3.15 a)). Zur Bestimmung der parallelen und senkrechten Anteile der Beträge der Wellenvektoren aus der gemessenen kinetischen Energie

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2) \quad (3.13)$$

sind unterschiedliche Randbedingungen gegeben. An der Oberfläche gilt aufgrund der lateralen Periodizität des Gitters die Impulserhaltung für k_{\parallel} , nicht jedoch für k_{\perp} , da hier eine Symmetriebrechung an der Grenzfläche Probe / Vakuum auftritt⁹⁸. Damit trägt nur k_{\parallel} die Information über die Bandstruktur und kann im kartesischen Koordinatensystem ausgedrückt werden durch

$$\begin{aligned} k_x &= \frac{\sqrt{2m_e E_{kin}}}{\hbar} \sin(\Phi) \text{ und} \\ k_y &= \frac{\sqrt{2m_e E_{kin}}}{\hbar} \cos(\Phi) \sin(\Theta). \end{aligned} \quad (3.14)$$

Mit den Gleichungen (3.13) und (3.14) ist es somit möglich, die Bandstruktur des Graphens zu vermessen.

Das XPS-Spektrum der Probe ist in Abb. 3.15 b) dargestellt und weist im Vergleich zur vorhergehenden Probe in Abb. 3.14 b) eine geringere Intensität des zum Graphen gehörigen Peaks bei 284,6 eV auf bei vergleichbarer Asymmetrie, was auf eine geringere Lagenanzahl hindeutet. Das Spektrum ist mit mehreren Peaks der Gleichung (3.9) angepasst. Die Abbildungen 3.15 c) und d) beinhalten die ARPES Messungen für den Γ -Punkt und den K-Punkt, die Scan-Richtung ist im reziproken Gitter der Abb. 3.15 a) angedeutet. Im Γ -Punkt ist zunächst das π -Band sichtbar bei einem Minimum von -8,5 eV. Das σ -Band ist nur schwach ausgeprägt und schemenhaft wahrnehmbar. Aufgrund ihrer energetischen Lage sind die beiden Bänder nicht direkt im XPS-Spektrum sichtbar, da das σ -Band vom Rauschen der Valenzbandkante und das π -Band vom verbreiterten C2s-Peak des SiCs bei 10 eV überdeckt wird. Im K-Punkt in Abb. 3.15 d) ist der Kreuzungspunkt (Dirac-Punkt) des Valenzbandes π mit dem Leitungsband π^* zu sehen. Die Dirac-Energie E_D beträgt -0,3 eV und ist damit vergleichbar mit dem Ergebnis anderer Gruppen auf semi-isolierendem SiC⁹³. Mit der Lage des Fermi-Niveaus von 300 meV oberhalb des Dirac-Punkts ist das Graphen n-leitend und besitzt durch die erhöhte Ladungsträgerkonzentration kürzere Streuzeiten und damit kürzere mittlere freie Weglängen. Dieser durch die Bandverbiegung hervorgerufene Effekt beeinflusst die

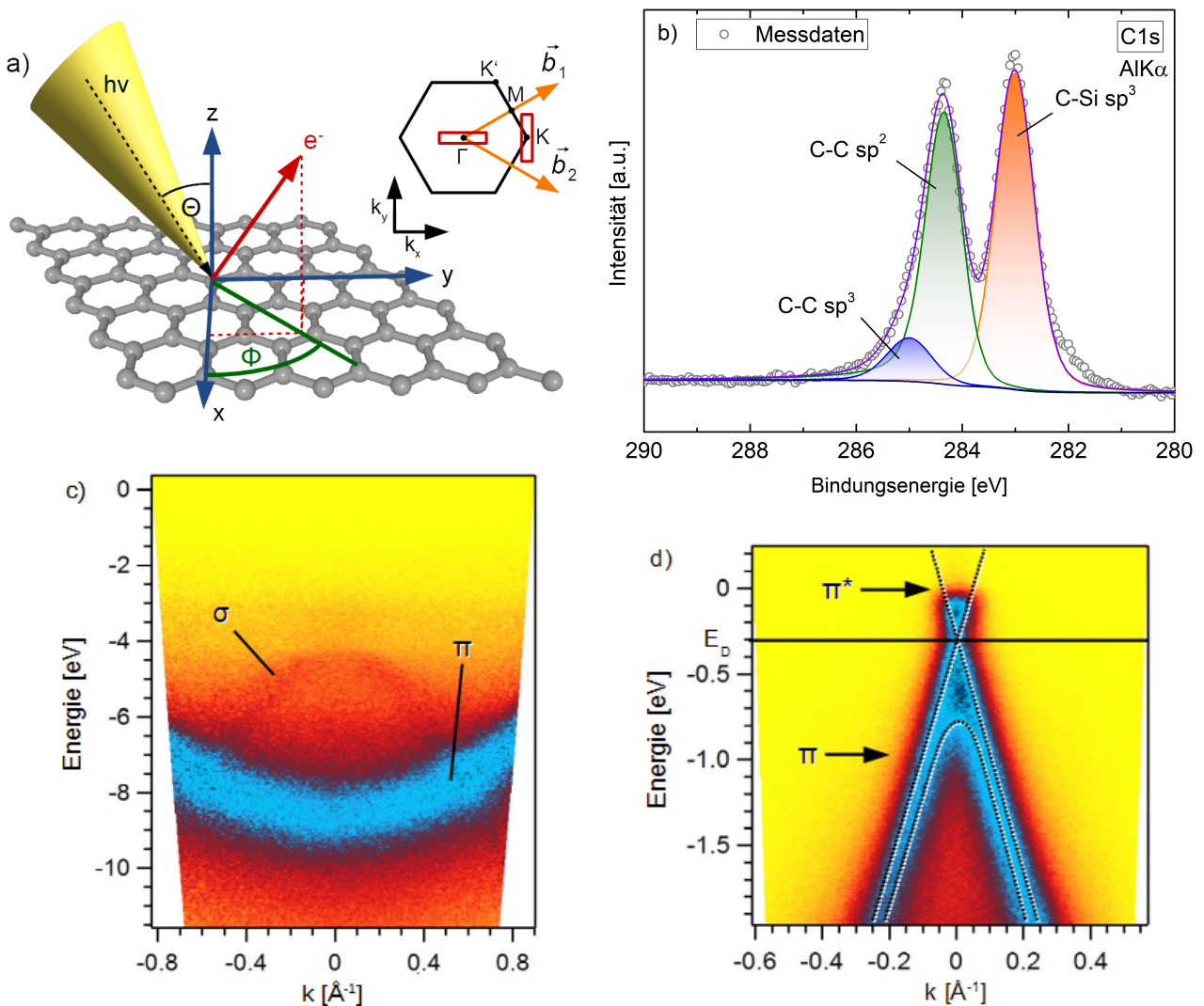


Abb. 3.15 a) Schematische Darstellung des ARPES Funktionsprinzips. Durch winkelaufgelöste Messung von θ und ϕ ist es möglich, die Bandstruktur abzubilden. b) XPS Spektrum einer Graphenprobe mit Schichtdicke 1,15 ML. c) Gemessene Bandstruktur des Valenzbandes (π) um den Γ -Punkt. Das σ -Band ist im Hintergrund schwach abgebildet. d) Gemessene Bandstruktur des bindenden (π) und antibindenden Orbitals (π^*) um den K-Punkt. Das Valenzband ist aufgespalten mit einer Energiedifferenz von 0,5 eV. Die Dirac-Energie E_D liegt bei -0,3 eV.

optischen und elektronischen Eigenschaften des Graphens, die in den Folgekapiteln betrachtet werden. Die Aufspaltung des π -Bands ist ein Indikator^{33,110} für zweilagiges Graphen. Der Dirac-Punkt selbst besitzt jedoch keine Bandlücke von 0,1 eV wie es bei zweilagigem Graphen auftritt³³. Die Homogenität der Probe weist mit einer Entropie von $S = 5,25$ eine partielle Bedeckung auf, was folglich auch zu einer Überlagerung der Bandstrukturen von Monolage und Bilage in der ARPES-Messung führt. Die

Nichtsichtbarkeit der Bandlücke ist daher auf die Überdeckung durch den Kreuzungspunkt des einlagigen Graphens zurückzuführen. Die Fermi-Geschwindigkeit, ermittelt aus der linearen Dispersion um den K-Punkt, beträgt $7 \cdot 10^5$ m/s und entspricht simulierten Fermi-Geschwindigkeiten von Graphen mit Defekten, speziell Vakanzen¹¹¹. Mit dem Nachweis der partiellen Bilagenbedeckung dieser Probe ist ein abschließender Vergleich der beiden Anpassungsmethoden des XPS-Spektrums möglich. Die Parameter der Anpassungen sind in Tab. 3.4 zusammengefasst. Es zeigt sich ein ähnliches Verhalten, wie es bei der vorher analysierten Probe auftritt. Die Bindungsenergien ändern sich kaum, die Flächenanteile weisen jedoch erneut große Abweichungen auf. Die ermittelten Lagenzahlen betragen $n_{\text{sym}} = (0,84 \pm 0,16)$ ML und $n_{\text{asym}} = (1,36 \pm 0,27)$ ML. Im Hinblick auf die starke

Bindungstyp	Symmetrisch		Asymmetrisch	
	E_B [eV]	Fläche [%]	E_B [eV]	Fläche [%]
C-Si sp^3	283,02	49,8	283,03	45,5
C-C sp^2	284,35	36,7	284,32	45,8
C-C sp^3	285,15	13,5	284,79	8,7

Tab. 3.4 Vergleich der Anpassungen des C1s Spektrums aus Abb. 3.15 b) mittels symmetrischen und asymmetrischen Funktionen. Der C-Si Peak ist in beiden Fällen symmetrisch angepasst.

Ausprägung der Aufspaltung des π -Bands zeigt eine mittlere Lagenanzahl von 0,84 ML (symmetrisch) keine Übereinstimmung mit der ARPES-Messung. Eine Anpassung mittels symmetrischer Peaks an das C1s Graphen-Spektrum ist folglich nicht sinnvoll und führt zu deutlich unterschätzten Schichtdicken. Der C-H-Peak aus Abb. 3.14 b) stellt somit ein Artefakt dar und es ist kein Adsorbat über die asymmetrische Anpassung nachweisbar. Die korrekten Schichtdicken der mit XPS gemessenen Proben lauten damit $(1,72 \pm 0,43)$ ML und $(1,36 \pm 0,27)$ ML.

Die vorgestellte XPS-Analyse wird im Folgenden dazu genutzt, Einflüsse von Mehrlagigkeit als einer von drei Parametern im Raman-Spektrum gezielt zu untersuchen.

Zusammenfassung

Die Wachstumskinetik von epitaktischem Graphen ist stark von der Vorkonditionierung des Substrats als auch von der Prozessführung selbst abhängig. In einem Hochtemperaturprozess zwischen 1350 °C und 1900 °C wurden Graphenschichten erzeugt und mittels Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskop topologische Untersuchungen durchgeführt. Das Stufenwachstum richtet sich nach der Fehlorientierung des Substrats aus, das heißt Stufenhöhe und Terrassenbreite sind gekoppelt. Eine neuartige Analyse zur Auswertung von REM-Aufnahmen wurde vorgestellt und die Entropie als Maß für die Homogenität der Graphenschichten eingeführt. Die Abhängigkeit der Entropie von der Wachstumstemperatur des Stufenformierungsprozesses führte zu dem Schluss, dass eine möglichst kurze Formierungsdauer und tiefe Temperatur dafür prädestiniert ist, weshalb im späteren Verlauf darauf verzichtet wurde. Für das Graphenwachstum auf der Si-polaren Oberfläche zeigten sich kurze Heizdauern bei hoher Temperatur als vorteilhaft. Anhand von Analysen durch LEED wurde die $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ Struktur des Graphens nachgewiesen. Der Vergleich zwischen symmetrischen und asymmetrischen Funktionen zur Anpassung von XPS-Messungen ergab in Verbindung mit ARPES-Messungen, dass symmetrische Funktionen nicht zur Auswertung der Signalintensitäten des Graphens geeignet sind. Aufgrund der damit einhergehenden systematischen Unterschätzung der Intensität ist eine zuverlässige Schichtdickenbestimmung nur mit asymmetrischen Funktionen möglich. Mit Hilfe der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie wurde die Bandstruktur des Graphens vermessen und die abgeschätzte Schichtdicke mit den XPS-Messungen verglichen. Das Fermi-Niveau des Graphens liegt dabei 300 meV oberhalb des Dirac-Punkts, dessen Lage die optischen und elektronischen Eigenschaften der Schichten beeinflusst und somit bei den nachfolgenden optischen Spektroskopieverfahren berücksichtigt werden muss.

4 Raman-Spektroskopie an Graphen

Die Raman-Spektroskopie hat sich als Standardanalysemethode für Graphenschichten etabliert. Die Sensitivität gegenüber Änderungen in den strukturellen oder elektronischen Eigenschaften des Graphens ermöglicht eine Qualifizierung und häufig auch eine Quantifizierung der zugrunde liegenden Einflussgröße (z.B. Defekte, Verspannung, Ladungsträgerkonzentration). Daher ist die Raman-Spektroskopie bei der Analyse des Graphenwachstums ein zentraler Bestandteil.

Bei dieser Spektroskopieart werden Proben mittels monochromatischem Laserlicht im Wellenlängenbereich von UV bis nahes Infrarot bestrahlt. Die einfallenden Photonen führen in der klassischen Betrachtung als elektromagnetische Welle E zu einer Änderung des Dipolmoments P ¹¹²

$$P = \alpha E = \alpha E_{\sim,0} \cos(\Omega_0 t), \quad (4.1)$$

wobei α hierbei die Polarisierbarkeit beschreibt. Die angeregte Gitterschwingung führt zu Auslenkungen q_{vib} der einzelnen Atome

$$q_{\text{vib}} = q_{\text{vib},0} \cos(\Omega_{\text{ph}} t), \quad (4.2)$$

die mit ihrer Eigenfrequenz Ω_{ph} und der Amplitude $q_{\text{vib},0}$ schwingen. Für kleine Auslenkungen kann α als linear abhängig von q_{vib} angesehen werden:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_{\text{vib}}} \right)_0 q_{\text{vib},0} + O(q_{\text{vib}}^2), \quad (4.3)$$

mit der Polarisierbarkeit in der Ruhelage α_0 . Kombiniert man die Gleichungen (4.1) – (4.3), so erhält man

$$P = \underbrace{\alpha_0 E_{\sim,0} \cos(\Omega_0 t)}_{\text{Rayleigh}} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_{\text{vib}}} \right)_0 q_{\text{vib},0} E_{\sim,0} [\underbrace{\cos((\Omega_0 + \Omega_{\text{ph}}) t)}_{\text{Anti-Stokes}} + \underbrace{\cos((\Omega_0 - \Omega_{\text{ph}}) t)}_{\text{Stokes}}]. \quad (4.4)$$

Das Dipolmoment spaltet sich damit in zwei Terme auf. Zum einen in einen schwingenden Dipol mit der Frequenz Ω_0 , der die Rayleigh-Streuung und einen anderen, der die Raman-Streuung beschreibt. Die notwendige Bedingung für Raman-Streuung ist damit $\partial \alpha / \partial q_{\text{vib}} \neq 0$, andernfalls ist die Schwingung nicht Raman-aktiv. Die Wechselwirkung des schwingenden Dipols mit der Gitterschwingung resultiert in einer weiteren Aufspaltung in Anti-Stokes- ($\Omega_0 + \Omega_{\text{ph}}$) sowie Stokes-Übergänge ($\Omega_0 - \Omega_{\text{ph}}$) (siehe Abb. 4.1 a)). Während des Stokes-Übergangs wird die Energie des schwingenden Systems durch das einfallende

Photon erhöht. Bei der anschließenden Relaxation kommt es zu einer inelastischen Streuung an einem Phonon, wodurch das System zum einen zunächst in einem angeregten Zustand verbleibt und zum anderen ein Photon mit entsprechend niedrigerer Energie ausgesendet wird. Beim Anti-Stokes-Übergang befindet sich das System bereits im angeregten Zustand und wird durch das einfallende Photon noch höher angeregt. Bei der Relaxation in den Grundzustand wird hier jedoch ein Phonon absorbiert und die Energie des ausgesendeten Photons erhöht. Die Intensität des Anti-Stokes-Übergangs hängt direkt von der Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands ab, d.h. zum einen von der Temperatur und zum anderen von der Anregungs- und Relaxationswahrscheinlichkeit des Stokes-Übergangs. Typischerweise werden in der Raman-Spektroskopie die häufigeren Stokes-Übergänge detektiert. Die Raman-Streuquerschnitte sind sehr klein ($\sim 1 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$)¹¹³ und damit die Signalintensität im Vergleich zum anregenden Laser ebenfalls, weshalb die verbesserten Methoden der „Surface enhanced“ (SERS¹¹⁴) sowie der „Tip enhanced“ (TERS¹¹⁵) Raman-Spektroskopie entwickelt wurden. Sie erlauben eine Steigerung der Signalintensität um den Faktor 10 bis 100, erfordern jedoch metallische Nanostrukturen zur Erzeugung von lokalen Oberflächenplasmonen (SERS) oder ein kombiniertes AFM/Raman-Spektrometer,

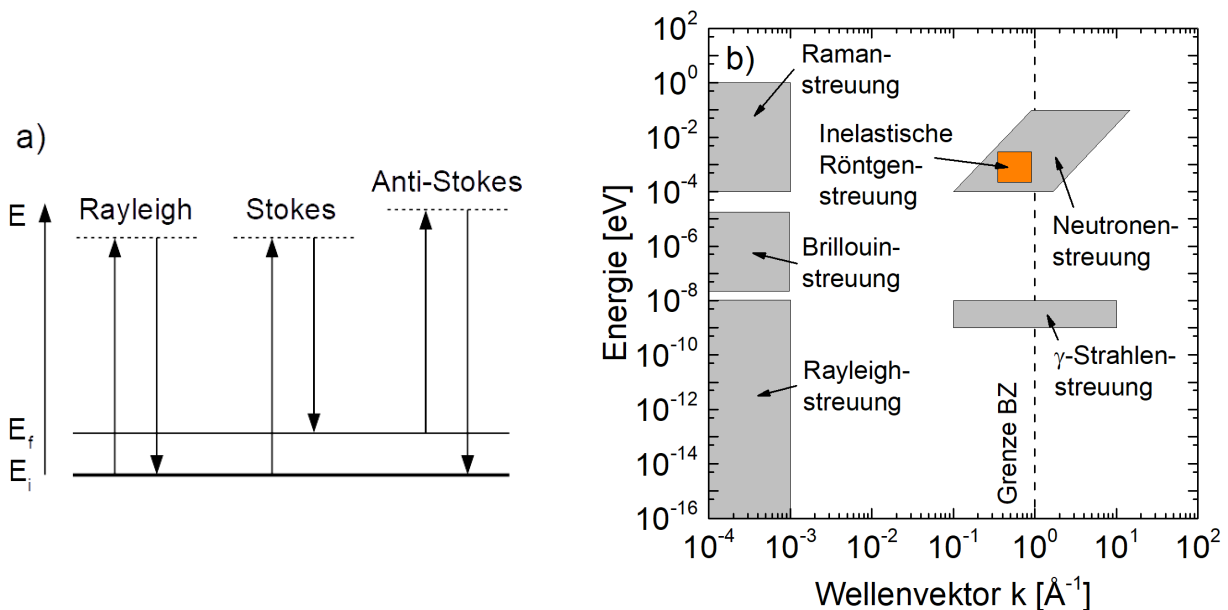


Abb. 4.1 a) Dominante Streuprozesse in Kristallen bei der Raman-Spektroskopie. b) Übersicht unterschiedlicher Arten der elastischen und inelastischen Streuung im Kristall und deren charakteristische Impulse¹¹⁶.

bei dem über den AFM-Cantilever ein lokaler SERS-Effekt erzeugt wird. Bei den untersuchten Proben kamen diese beiden Techniken aufgrund mangelnder Verfügbarkeit nicht zum Einsatz.

4.1 Resonante Raman-Streuung im Graphen

In der bisherigen verallgemeinerten und klassischen Betrachtung wurde lediglich die Energieerhaltung in der Form

$$\hbar\Omega_s = \hbar\Omega_0 \mp \hbar\Omega_{ph} \quad (4.5)$$

berücksichtigt mit der Frequenz des gestreuten Photons ω_s . Die Impulserhaltung schränkt das Spektrum anregbarer Phononen allerdings stark ein. Die Wellenvektoren des eingestrahlten und gestreuten Photons liegen bei Anregung im optischen Wellenlängenbereich zwischen $10^{-3} - 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$. Aus der Impulserhaltung

$$\hbar k_s = \hbar k_0 \mp \hbar k_{ph} \quad (4.6)$$

folgt daraus, dass der Impuls des gestreuten Phonons ebenfalls in dieser Größenordnung ist (siehe Abb. 4.1 b)). Die Raman-Spektroskopie kann so auf diese Weise nur Schwingungsmoden anregen, die am Γ -Punkt der Brillouin-Zone liegen. Die Phononendispersion in Abb. 4.2 b) zeigt die Lage der akustischen und optischen Phononen innerhalb des hexagonalen reziproken Gitters entlang der Hochsymmetriepunkte M- Γ -K-M. Die akustischen Zweige ZA (senkrecht zur Gitterebene), TA (transversal) und LA (longitudinal) besitzen eine sehr geringe Energie und sind nur mit speziellen Kerb- oder Kantenfiltern zu detektieren. Das optische ZO-Phonon ist analog zum akustischen ZA-Phonon senkrecht zur Gitterebene schwingend und damit bei einem verwendeten Einfallswinkel von 0° nicht sichtbar. Bei etwa 200 meV beziehungsweise 1600 cm^{-1} befindet sich die E_{2g} Mode, die abseits vom Γ -Punkt in ein LO und TO aufspaltet. Dem zugrunde liegen die Schwingungen der beiden Untergitter im Graphen entlang der zig-zag und arm-chair Orientierung, die entweder zu einer Streckung (TO) oder Stauchung (LO) des Gitters führen und damit zu einer Verschiebung der Eigenfrequenz. Die E_{2g} Mode besitzt im Γ -Punkt eine Besonderheit – eine Kohn-Anomalie. Die Anomalie zeichnet sich dadurch aus, dass die Ableitung der Phononendispersion in dem Punkt unstetig ist. Hierzu wird im weiteren Verlauf des Kapitels erneut Bezug genommen.

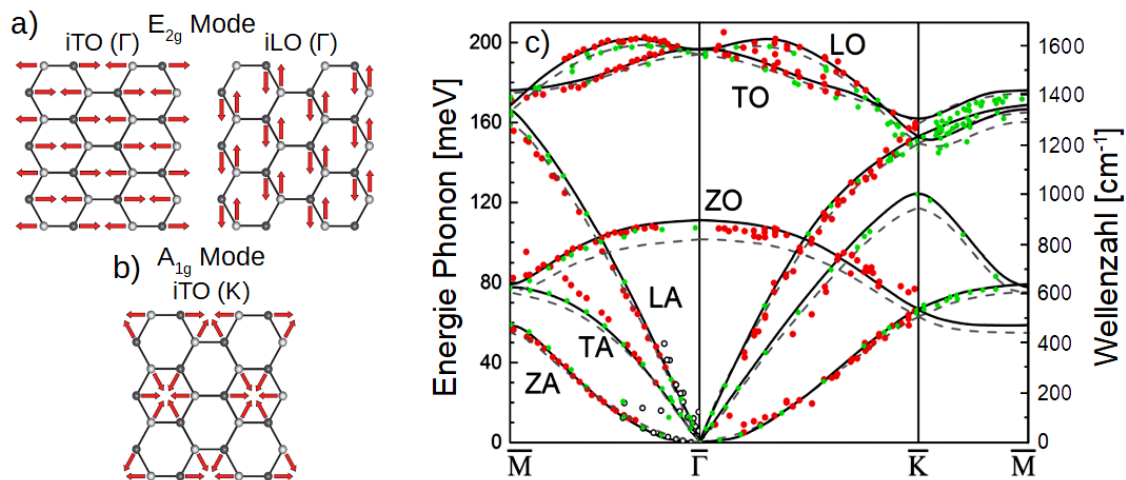


Abb. 4.2 a) – b) Durch Raman-Spektroskopie angeregte Phononen im Graphen¹¹⁷. a) E_{2g} mit der transversal und longitudinal optischen Mode im Γ -Punkt. b) Transversale A_{1g} (breathing) Mode im K-Punkt. c) Phononendispersion im Graphen¹¹⁸.

Graphen bildet mit der verschwindenden Bandlücke im K-Punkt die Grundlage für resonante Raman-Übergänge. Dabei werden Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband angeregt und relaxieren von dort aus über unterschiedliche Pfade zurück in den Grundzustand. Eine resonante Raman-Anregung führt einerseits dazu, dass die Intensität der Raman-Streuung um den Faktor $10^3 \dots 10^5$ gesteigert wird¹¹², andererseits ermöglicht sie die Anregung zusätzlicher Phononen an weiteren Wellenvektoren $q \neq 0$ der Brillouin-Zone. Resonante Anregung mit Wellenlängen im optischen Bereich sind bei Graphen nur im K-Punkt möglich, da hier der Abstand Valenzband – Leitungsband gering genug ist. Über die Anregung eines Exzitons im K-Punkt kann zusätzlich zum E_{2g} auch ein Phonon aus dem K-Punkt angeregt werden, das A_{1g} -Phonon (siehe Abb. 4.2 a)). Eine Vielzahl an möglichen Streuprozessen resultiert somit aus den Intra- und Interbandübergängen am K Punkt. Eine Übersicht über die für die Auswertung relevanten Übergänge ist in Abb. 4.3 dargestellt (orange beschriftet $\hat{=}$ niedrige Übergangswahrscheinlichkeit). Die E_{2g} Mode wird auch als G Mode bezeichnet und zeigt das Vorhandensein der sechszähligen Symmetrie des Graphengitters an. Die resonante Anregung kann nur von einem besetzten Zustand aus in einen unbesetzten erfolgen (Pauli-Verbot). Die nicht-resonante Anregung hingegen streut direkt am Phonon unter Aussendung eines Photons. Da die G Mode den Wellenvektor $q \approx 0$ besitzt, bleibt der Impuls des Elektrons bei dieser Streuung in erster Näherung erhalten. Die Intensität des

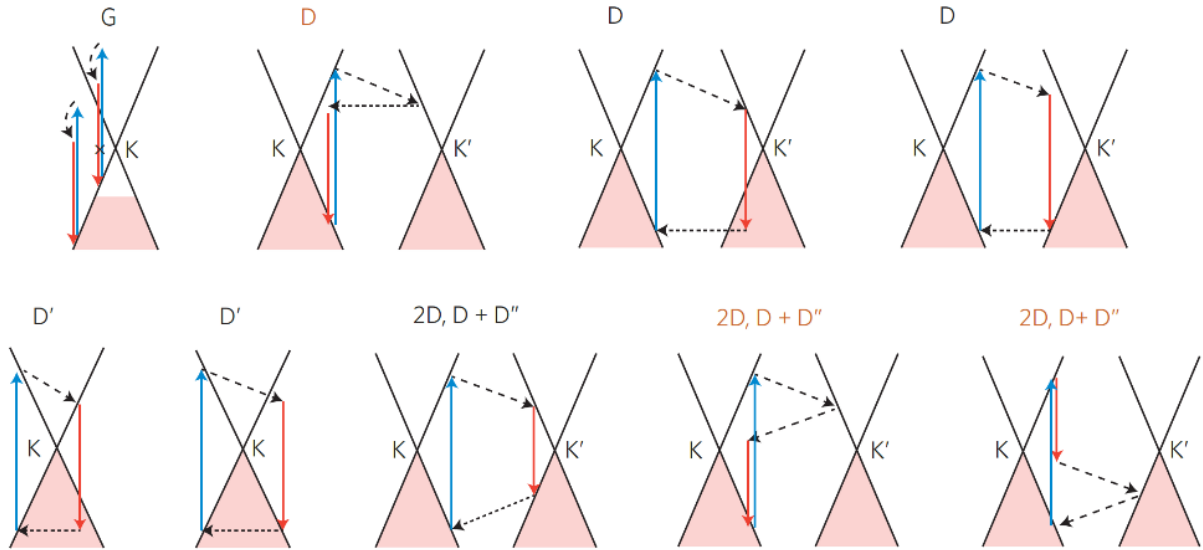


Abb. 4.3 Raman-Übergänge im K-Punkt für monolagiges Graphen¹¹⁹. Interbandübergänge durch Photonabsorption sind mit blauen Pfeilen, Photonemission mit roten Pfeilen angedeutet. Intrabandübergänge durch Phononemission sind durch gestrichelte Pfeile dargestellt, Streuprozesse an Defekten durch waagerechte, gepunktete Pfeile. Orange beschriftete Übergänge besitzen eine niedrigere Anregungswahrscheinlichkeit.

resonanten Raman-Prozesses erster Ordnung lautet¹²⁰

$$I^{(1)} = \sum_{\nu} \left| \sum_{\mathbf{k}} \frac{M_{op}^{vc}(\mathbf{k}) M_{ep}^{eh\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) M_{op}^{cv}(\mathbf{k}) [f(E_{\mathbf{k}}^v) - f(E_{\mathbf{k}}^c)]}{(E_L - E_{\mathbf{k}}^{cv} - i\gamma)(E_L - E_{\mathbf{k}}^{cv} - \hbar\Omega_0^v - i\gamma_R)} \right|^2 \delta(E_L - \hbar\Omega_0^v - E_S), \quad (4.7)$$

mit der Laserenergie E_L , der gestreuten Photonenenergie E_S , der Differenz des Leitungs- (c) und Valenzbandes (v) $E_{\mathbf{k}}^{cv}$ bei Wellenvektor \mathbf{k} und $f(E)$ der Fermi-Verteilung. Die innere Summierung über \mathbf{k} beschreibt die Raman-Amplitude der Mode ν . Das Elektron-Photon-Streumatrixelement $M_{op}^{vc}(\mathbf{k})$ beschreibt die optische Anregung eines Elektrons am Punkt \mathbf{k} vom Valenz- ins Leitungsband, $M_{op}^{cv}(\mathbf{k})$ die Rekombination eines Elektrons mit einem Loch unter Aussendung eines Photons. Die Ladungsträger-Phonon-Wechselwirkung wird durch das Matrixelement $M_{op}^{eh\nu}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ berücksichtigt. Beim Übergang eines Elektrons im Leitungsband vom Zustand \mathbf{p} in den Zustand \mathbf{q} wird ein Phonon der Mode ν , dem Impuls $\mathbf{p}-\mathbf{q}$ und der Frequenz $\Omega_{\mathbf{p}-\mathbf{q}}^v$ angeregt. γ_R ist abhängig von der Laserenergie und steht für die Streurrate von Elektronen und Löchern durch Wechselwirkungen mit Phononen. Die Resonanzbedingung $E_L - E_{\mathbf{k}}^{cv}$ ist im Falle von

Graphen jederzeit erfüllt, sofern das Fermi-Niveau im Dirac-Punkt (Ladungsneutralitätspunkt) liegt. Die D Mode, ebenso wie die D' Mode nahe dem Γ -Punkt, ist sensitiv für Defekte im Graphen in Form von Vakanzen⁴⁵, sp^3 -Hybridisierung⁴⁵ oder Fremdatomen¹²¹. Durch die Streuung an einem A_{1g} -Phonon geht das angeregte Elektron vom K-Punkt in den K'-Punkt über. Hier kann es mit hoher Wahrscheinlichkeit relaxieren und durch Streuung an einem Defekt zurück in den K-Punkt gelangen. Der Pfad mit geringerer Wahrscheinlichkeit relaxiert hingegen im K-Punkt durch einen kombinierten Streuprozess am A_{1g} -Phonon und einem Defekt. Die 2D Mode ist ein Raman-Prozess zweiter Ordnung. Ein angeregtes Elektron wird mittels zwei A_{1g} -Phononen vom K-Punkt in den K'-Punkt und wieder zurück gestreut. Die Elektron-Loch-Rekombination findet vorrangig im K'-Punkt statt. Obwohl die 2D Mode einen ähnlichen Streupfad wie die D Mode nutzt, ist sie auch in defektfreiem Graphen sichtbar, da der Übergang $K' \rightarrow K$ über die Emission eines weiteren A_{1g} -Phonon stattfindet und so keinen Defekt benötigt. Die Intensität der 2D Mode ergibt sich folglich aus der Summe der Raman-Amplituden A der einzelnen Übergänge¹²⁰:

$$I^{(2)} = \sum_{\mathbf{q}\nu\mu} |A_{\mathbf{q}\nu\mu}^{ee} + A_{\mathbf{q}\nu\mu}^{hh} + A_{\mathbf{q}\nu\mu}^{he} + A_{\mathbf{q}\nu\mu}^{eh} + A_{-\mathbf{q}\nu\mu}^{ee} + A_{-\mathbf{q}\nu\mu}^{hh} + A_{-\mathbf{q}\nu\mu}^{he} + A_{-\mathbf{q}\nu\mu}^{eh}|^2 \delta(E_L - \hbar(\Omega_\nu - \Omega_\mu) - E_S). \quad (4.8)$$

Die Amplitude $A_{\mathbf{q}\nu\mu}^{eh}$ umfasst hierbei beispielhaft den Vorgang der elektronischen Anregung bei der ein Phonon ν mit dem Wellenvektor \mathbf{q} emittiert wird. Zusätzlich wird durch das entstandene Loch ein Phonon μ mit dem Wellenvektor $-\mathbf{q}$ emittiert (siehe Abb. 4.3). Die D'' Mode ist ebenfalls ein Zweiphononenübergang basierend auf LA+TO im K-Punkt¹¹⁹, besitzt allerdings eine sehr niedrige Intensität im Raman-Spektrum. Daher wird auf eine Auswertung dieser Mode verzichtet.

Raman-Spektroskopie an epitaktischem Graphen beinhaltet nicht nur die Moden vom Graphen, sondern ebenso vom Substrat. 6H Siliziumkarbid besitzt vier Phononenzweige, TA, LA und TO, LO, dargestellt in Abb. 4.4 b). Die drei SiC Doppellagen im 6H Stapel des Substrats bilden eine Überstruktur. Das bedeutet, dass im reziproken Gitter die Brillouin-Zone kleiner und in drei Bereiche aufgespalten wird (Zonenfaltung). Für die einzelnen Doppellagen treten somit Phononen bei $q' = 0$, $q' = 1/3$, $q' = 2/3$ und $q' = 1$ ($q' = k/k_{\max}$) auf. Aus den Schnittpunkten resultieren damit insgesamt sechzehn Phononen, die im Ein-Phonon-Band des Siliziumkarbids sichtbar werden (siehe Abb. 4.4 a)). Die markantesten Phononen sind dabei das TO bei $\sim 790 \text{ cm}^{-1}$ sowie das LO bei $\sim 970 \text{ cm}^{-1}$. Aus den

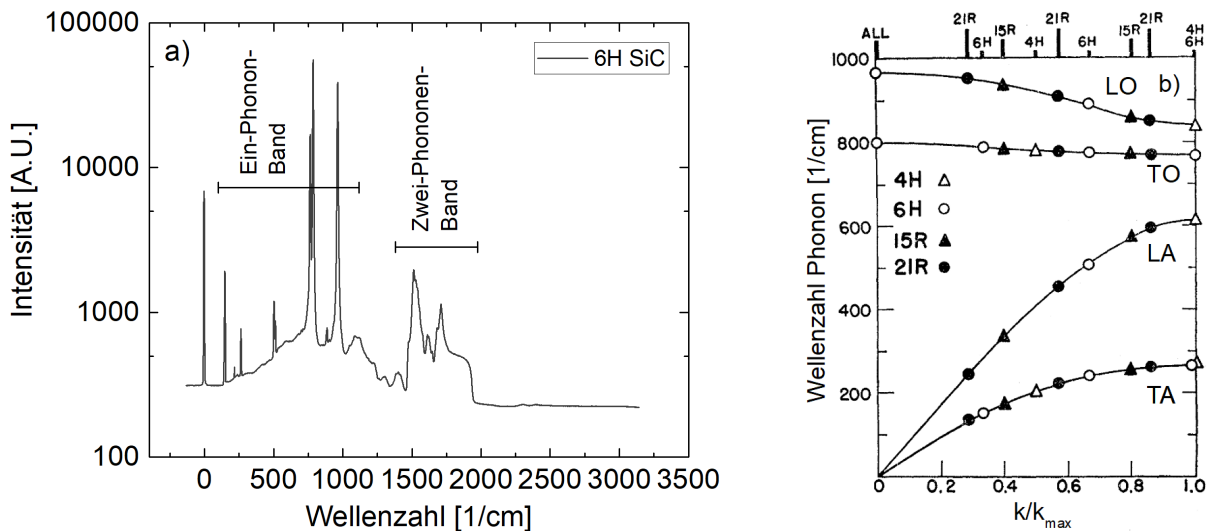


Abb. 4.4 a) Raman-Spektrum des 6H Polytyps von Siliziumkarbid. b) Phononendispersion hexagonaler und rhomboedraler Polytypen¹²².

Linearkombinationen dieser sechzehn Phononen setzt sich das Zwei-Phononen-Band ($1250 \text{ cm}^{-1} \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$) zusammen. Die Eindringtiefe eines Lasers mit der Wellenlänge von 500 nm beträgt für semi-isolierendes 6H SiC $\sim 2 \text{ mm}$ ¹²³. Das bedeutet, dass zum einen das Anregungsvolumen im SiC im Vergleich zu wenigen Lagen Graphen an der Oberfläche sehr groß ist und zum anderen der Großteil der Laserstrahlung die Probe (350 – 500 μm dick) ohne Wechselwirkung passiert. Sämtliche Spektren wurden an einem Horiba Jobin-Yvon T64000 Raman Spektrometer aufgenommen. Die Wellenlänge des Lasers beträgt 532 nm (Nd:YAG). Der fokussierte Strahl besitzt eine Leistung von etwa 4 mW um eine zu starke lokale Aufheizung der Probe zu vermeiden. Die Intensitäten betragen dabei dennoch etwa $1 \cdot 10^8 \text{ W/m}^2$ im Fokus des Lasers, abhängig von der Objektivvergrößerung. Im Vergleich mit Abb. 4.2 c) ist ersichtlich, dass die Graphenmoden D und G in das Zwei-Phononen-Band des SiCs fallen. Um die Raman-Spektren von Substrat und Graphen voneinander zu trennen, wird daher ein Referenzspektrum des SiCs entsprechend skaliert und vom gemessenen Spektrum abgezogen. Dies ist in Abb. 4.5 a) dargestellt. Das resultierende Spektrum beinhaltet schließlich nur noch die Graphenmoden (D, G und 2D). Bei hoher Laserintensität tauchen ebenfalls Schwingungsmoden der Luftmoleküle auf, hier N_2 bei 2331 cm^{-1} . Sauerstoff liegt bei 1556 cm^{-1} ¹²⁴, ist aber aufgrund zu niedriger Intensität und hohem Rauschen in dem Bereich nicht sichtbar.

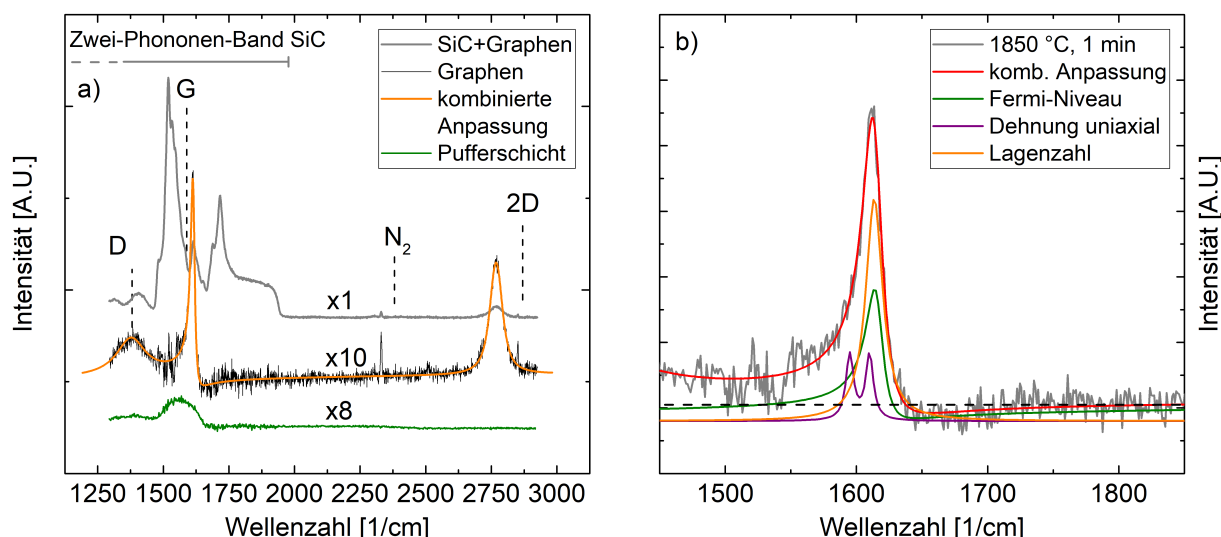


Abb. 4.5 a) Übersicht einzelner ausgewählter Raman-Spektren: kombiniertes Spektrum (Graphen + SiC), reines Graphen-Spektrum ($T_2 = 1850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_2 = 1\text{ min}$) nach Subtraktion der SiC-Referenz mit kombinierter Anpassung mit Fano- (G Mode) und Voigt-Funktion (D, 2D Mode), Spektrum einer reinen Pufferschicht. b) Vergrößerter Ausschnitt der G Mode aus a). Schematische Darstellung der Einflussfaktoren Fermi-Niveau, uniaxialer Dehnung und Lagenzahl auf die G Mode von Graphen.

Die resonanten Übergänge der Raman-Streuung unterliegen Schwankungen, induziert durch thermische Effekte im Fokus des Lasers, Schwankungen des Fermi-Niveaus durch Ladungsdichtewellen¹²⁵ oder durch lokale Inhomogenitäten wie Adsorbate, Defekte und Mehrlagigkeit. Je größer der Durchmesser des Laserfokus ist, desto höher die Wahrscheinlichkeit, dass sich die Verbreiterungsmechanismen auf das Spektrum auswirken. Abb. 4.5 b) zeigt beispielhaft die Einflüsse des Fermi-Niveaus E_F , der uniaxialen Dehnung und der Lagenzahl auf die G Mode, aus denen sich die Verwendung der Fano-Resonanz zur Anpassung der G Mode motiviert. Eine Änderung von E_F kann eine Änderung der Asymmetrie bewirken, die zu einer Fano-Charakteristik der G Mode führt. Des Weiteren wird die Asymmetrie von der Aufspaltung der G Mode bei uniaxialer Spannung überlagert. Die Trennung beider Effekte ist Ziel der Untersuchungen im weiteren Verlauf dieses Kapitels. Die Asymmetrie der G Mode im Spektrum wird zusätzlich von der Pufferschicht beeinflusst, die zu einem asymmetrischen Untergrund führen kann (siehe Abb. 4.5 a)). Die Intensität und Form des Pufferschichtspektrums ist jedoch nicht gleich für alle Proben, sondern abhängig von den Umgebungsbedingungen. So ändert sich die Intensität in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur und die Form des Spektrums in Abhängigkeit des Bedeckungsgrads mit weiteren Graphenschichten¹²⁶. Infolgedessen

Mode	Parameter	ε_{ij}	E_F	n
D	ω_D	✓	(✓)	✓ ¹²⁷
	FWHM_D	✓ ⁴⁴	✗ ¹⁹	✗
	I_D		✓ ¹⁹	✗
G	ω_G	✓ ¹²⁸	✓ ¹⁹	✗ ¹²⁷
	FWHM_G	(✓) ¹²⁹	✓ ¹³⁰	✓ ¹³¹
	I_G	✓ ¹²⁹	✓ ¹³²	✓ ¹²⁷
2D	ω_{2D}	✓ ¹²⁸	(✓) ¹³⁰	✓ ⁴⁴
	FWHM_{2D}	(✓) ¹²⁹	✗ ¹⁹	✓ ¹¹⁹
	I_{2D}	✓ ¹²⁹	✓ ¹⁹	✓ ¹²⁷

Tab. 4.1 Abhängigkeitsmatrix der Parameter der Raman-Moden von der Dehnung ε_{ij} , Fermi-Energie E_F und der Lagenzahl n . Angaben in Klammern weisen lediglich schwache Einflüsse auf den jeweiligen Parameter auf.

wird auf eine Anpassung der Pufferschicht verzichtet, um eine Konvergenz bei der Anpassung der G und D Moden zu gewährleisten. Bei der Diskussion der Ergebnisse wird ihr Einfluss jedoch entsprechend berücksichtigt.

Die einzelnen Moden verhalten sich unterschiedlich bei Änderung der Struktur in Form von Dehnung, des Fermi-Niveaus oder der Lagenzahl. In Tab. 4.1 ist eine Abhängigkeitsmatrix zusammengestellt, welchen Einfluss diese drei Parameter auf die angepassten Funktionen auf die Lage der Phononen $\omega_{D,G,2D}$, ihrer Halbwertsbreite (FWHM) $_{D,G,2D}$ und Raman-Intensität $I_{D,G,2D}$ haben. In der Spektroskopie hat es sich eingebürgert, die Wellenzahl k als Frequenz ω mit der Einheit cm^{-1} zu bezeichnen. Zur besseren Vergleichbarkeit wird im Folgenden zwar ω verwendet, jedoch korrekt als Wellenzahl bezeichnet. Aus der Übersicht ist ersichtlich, dass die einzelnen Moden von allen drei Faktoren beeinflusst werden mit teils unterschiedlicher Wirkung auf die einzelnen Anpassungsparameter. Schwache Wechselwirkungen sind in Klammern gesetzt. Die Matrix ist nicht als allgemeingültig zu verstehen, denn die Abhängigkeiten sind an die Resonanzbedingung für die Raman-Übergänge gekoppelt. Die Intensität der G Mode wird maximal für $E_L \approx 2E_F - \hbar\omega_G/2$. Ist E_L nicht groß genug, geht die Intensität der G Mode gegen Null, ist E_L (viel) größer, strebt die Intensität gegen $\sim I_{\max}/2$ ¹²⁰. Ähnliches gilt für die Resonanzbedingungen der anderen beiden Moden. Die zusammengestellten Abhängigkeiten gelten für Laser mit Anregungsenergien von etwa 2,5 eV, welche auch für

die folgenden Untersuchungen des Wachstums und die Analyse der Abhängigkeiten gemäß Tab. 4.1 verwendet wurde. Die D als auch die 2D Mode des Graphenspektrums in Abb. 4.5 a) werden mit Voigt-Funktionen nachgebildet, um Beiträge unterschiedlicher Kristallite berücksichtigen zu können. Für die Analyse der Raman-Maps wurde eine automatisierte Anpassung der Einzelspektren realisiert und genutzt.

4.2 Spektroskopische Untersuchung des Graphenwachstums

Die Herstellung epitaktischer Graphenschichten ist wie im vorherigen Kapitel erläutert zweistufig aufgebaut. Im ersten Schritt, der Stufenformierung, wird die Oberflächenmorphologie so eingestellt, dass im zweiten Schritt gezielt das Graphen gewachsen werden kann. Zur Trennung beider Prozessschritte wurden Raman-Messungen an einer Probenserie durchgeführt. Die Messungen bestehen aus Einzelspektren in der Mitte der Probe, da dort die homogensten Wachstumsbedingungen und eine stabile Stufencharakteristik vorherrscht (siehe Abb. 3.3 a)). Die Messung wurde mit einem 20x Objektiv durchgeführt um einen möglichst großen Bereich innerhalb der Einzelmessung zu erfassen. Der Fokus besitzt dabei einen Durchmesser von $\sim 1,6 \mu\text{m}$. Zur Fokussierung ist es sinnvoll, die 2D Mode als Indikator zu nutzen und ihre Intensität über den Arbeitsabstand zu maximieren. Durch die so exakte Fokussierung sind die absoluten Intensitäten von unterschiedlichen Proben bei stabilem Laserbetrieb direkt miteinander vergleichbar. Abb. 4.6 a) zeigt die Entwicklung der Intensitäten der G und 2D Moden für Wachstumstemperaturen T_1 zwischen 1700°C und 1900°C . Die 2D Mode ist ein Indikator für beginnendes Graphenwachstum, da die Pufferschicht eine große Bandlücke besitzt und hier kein Dirac-Kegel im K-Punkt existiert, über den eine Anregung stattfinden kann^{57,133}. Ohne Anregung des resonanten Übergangs an dieser Stelle, kann somit auch nicht das A_{1g} -Phonon angeregt und detektiert werden. Die D und 2D Moden tauchen daher nicht im Raman-Spektrum der Pufferschicht auf. Durch (partielle) Interkalation kann die Pufferschicht vom Substrat entkoppelt werden, wodurch sie elektronisch zur Graphenschicht wird. Das führt zum Auftreten der D und 2D Moden. Bis etwa 1800°C ist bei vorhandener G Mode keine 2D Mode erkennbar, was bis zu dieser Temperatur auf reines Pufferschichtwachstum hindeutet. Daher ist für die anschließende Graphenisierung eine Wachstumstemperatur $T_1 \leq 1750^\circ\text{C}$ anzustreben. Die Halbwertsbreiten der G und

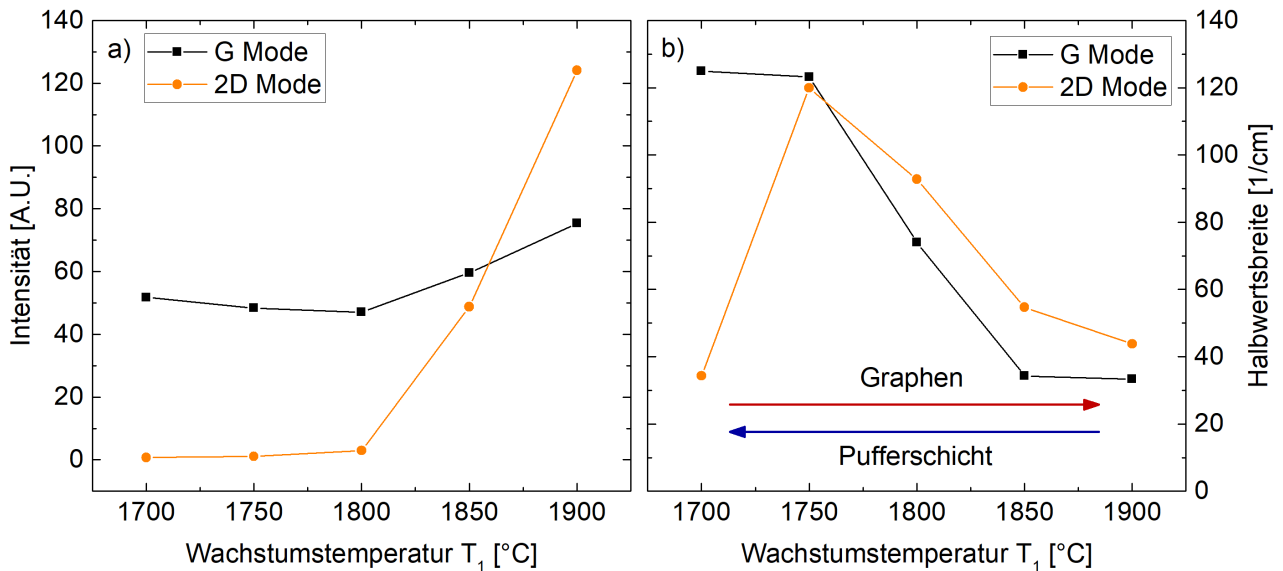


Abb. 4.6 a) Entwicklung der G und 2D Moden für verschiedene Wachstumstemperaturen T_1 ($t_1 = 1$ min). b) Zugehörige Halbwertsbreiten beider Moden als Funktion der Wachstumstemperatur T_1 . Der Übergang von der Pufferschicht zur ersten Graphenlage ist durch eine signifikante Reduktion der Halbwertsbreite gekennzeichnet.

2D Moden in Abb. 4.6 b) verhalten sich ähnlich. Niedrige Temperaturen resultieren in hohen Halbwertsbreiten für beide Moden. Partielles Graphenwachstum führt zu einer breiten Verteilung der 2D Mode bei gleichzeitig niedriger Intensität. Für zunehmende Graphenbedeckung sinken beide Halbwertsbreiten bei steigender Intensität beider Moden, was auf ein homogenes Schichtwachstum zurückzuführen ist. Die Entwicklung der Pufferschicht hin zur ersten Graphenlage zeigt sich ebenfalls als charakteristischer Übergang in Abb. 4.7 a). Hohe Halbwertsbreiten der Pufferschicht werden von einer Rotverschiebung der G Mode begleitet, was auf eine Zugverspannung hindeuten kann (siehe Kapitel 4.3) oder eine Folge zusätzlicher resonanter Übergänge ist (siehe Abb. 2.2, Phononendispersion der Pufferschicht). Ursächlich für die Zugverspannung können zum einen die sp^3 -Hybridisierung der kovalenten Bindung zum Substrat sein wie auch Korngrenzen, die abweichende Bindungslängen aufweisen. Im Vergleich dazu besitzt Graphen eine geringere Halbwertsbreite, die linear mit der Position der G Mode sinkt und somit weniger eine Defektabhängigkeit als eine Abhängigkeit vom Fermi-Niveau aufweist (siehe Kapitel 4.4). Eine Zuordnung Pufferschicht / Graphen rein über die Halbwertsbreite

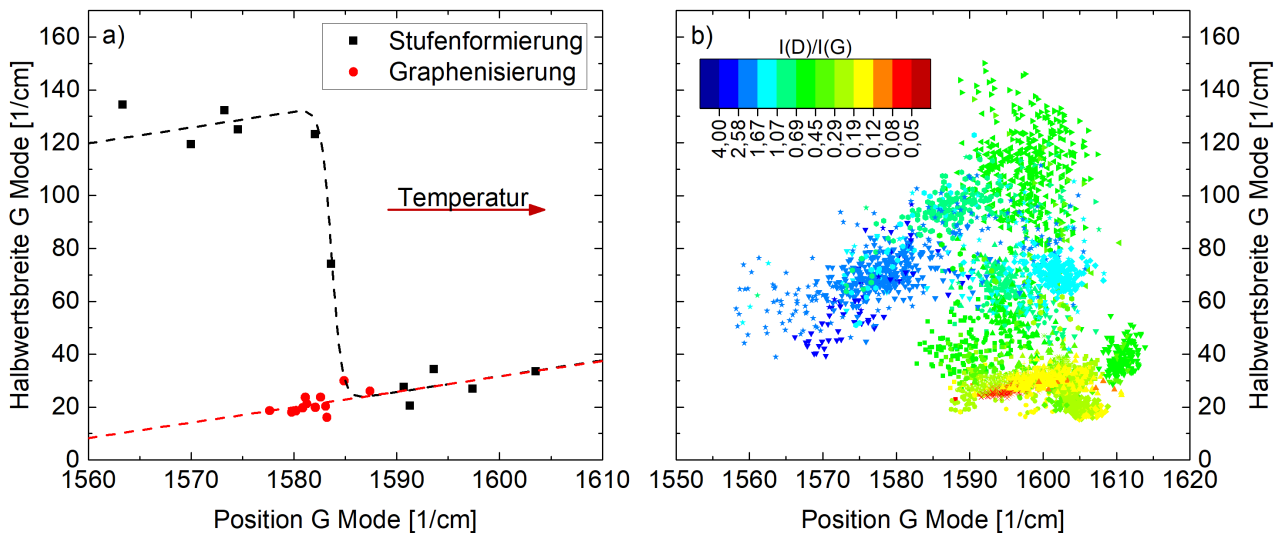


Abb. 4.7 a) Entwicklung der Halbwertsbreite im ersten (Stufenformierung) und zweiten Wachstumsschritt (Graphenisierung) als Funktion der Position der G Mode gemessen an Einzelspektren nach den jeweiligen Prozessschritten. Ein charakteristischer Übergang folgt bei $\sim 1583 \text{ cm}^{-1}$. b) Vergleich zu a) mit Daten aus Raman-Maps von graphenisierten Proben. Hohes $I(D)/I(G)$ Verhältnis entspricht dabei einem hohen Grad an Polykristallinität und damit einer hohen Konzentration an Korngrenzen.

und Position der G Mode ist allerdings nicht eindeutig. Abb. 4.7 b) zeigt eine vergleichbare Abhängigkeit der Halbwertsbreite der G Mode wie Abb. 4.7 a), jedoch von qualitativ unterschiedlichen Graphenschichten basierend auf Daten aus Raman-Maps. Die Maps sind mittels 100x Objektiv aufgenommen bei einer lateralen Auflösung von $\sim 1 \mu\text{m}$. Das Farbspektrum ist logarithmisch skaliert und spiegelt dabei das Intensitätsverhältnis der D Mode zur G Mode wider. Es ist ein Maß für die Polykristallinität einer Probe. Je höher das Verhältnis $I(D)/I(G)$ ist, desto kleiner und zahlreicher sind die Kristallite. Bei konstantem Fokusbereich des Lasers erhöht sich proportional die Anzahl an erfassten Korngrenzen bei kleiner werdenden Kristalliten, wodurch $I(D)/I(G)$ steigt. Aufgrund des hohen Anteils an Korngrenzen steigt folglich auch die Halbwertsbreite analog zur Pufferschicht. Niedrige Temperaturen begünstigen polykristallines Wachstum, wie in Abb. 4.8 a) zu sehen. Dabei skalieren die Intensität der D Mode als auch die Fläche gleich, was auf eine nahezu konstante Halbwertsbreite über einen großen Temperaturbereich T_2 zurückzuführen ist. Niedrige Temperaturen verschieben das Verhältnis von lateralem Kristallwachstum hin zu lokalem Schichtwachstum. Dies ist eine Folge der zunehmenden Gitterfehlpassung bei niedrigen Wachstumstemperaturen (siehe Abb. 2.4). Eine Absenkung des Abkühlgradienten hat, wie auch eine Erhöhung der Prozessdauer t_2 zur

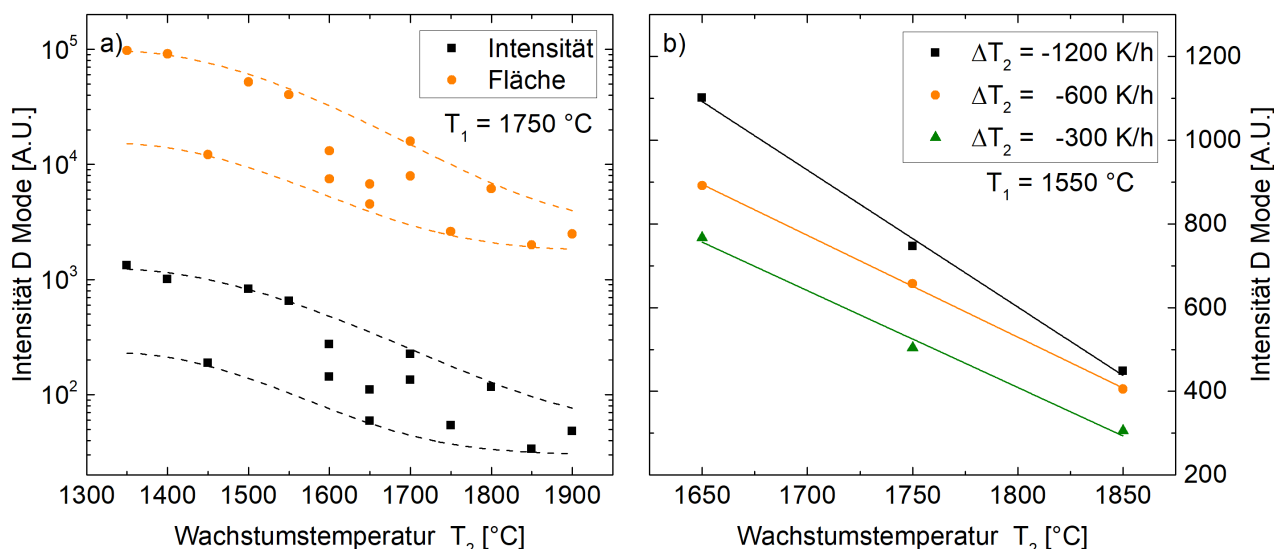


Abb. 4.8 a) Abhängigkeit der Defektintensität von der Wachstumstemperatur T_2 ($t_{1,2} = 1$ min). Intensität und Fläche der D Mode skalieren gleich. Hohe Temperaturen resultieren in defektfreiem, niedrige in defektreichem Graphen. b) Einfluss des Abkühlgradienten auf die Intensität der D Mode ($t_{1,2} = 1$ min). Niedrige Abkühlraten fördern einkristallines Wachstum.

Folge, dass die Intensität der D Mode sinkt (siehe Abb. 4.8 b)). Die Absenkung von $I(D)$ wird allerdings bei niedrigeren Abkühlgradienten von $\Delta T_2 = -600$ K/h und $\Delta T_2 = -300$ K/h durch eine Erhöhung der Schichtdicke erkauft. Die Fläche der G Mode ist proportional zur Intensität und steigt bei steigender Lagenzahl (siehe Tab. 4.1). Dieses Verhalten lässt sich in Abb. 4.9 a) beobachten. Für kürzest mögliche Prozessführung mit $\Delta T_2 = -1200$ K/h ändert sich die Lagenzahl nicht signifikant mit höherer Temperatur innerhalb der Wachstumsreihe. Niedrigere Gradienten führen allerdings zu einer Erhöhung der Fläche der G Mode zwischen 50 % und 100 %. Davon ausgehend, dass die A_{1g} Moden beider Graphenlagen voneinander entkoppelt sind, besteht die gemessene Intensität der D Mode im Spektrum aus der Summe der Anteile D_1 und D_2 der jeweiligen Lagen. Sinkt die Summe aus $D_1 + D_2$ muss bei zunehmender Lagenzahl die zweite Graphenlage nahezu defektfrei wachsen und zusätzlich die Zahl an Defekten in der obersten Graphenlage abgebaut werden. Der Abbau von Defekten hängt von der Art des Defekts ab. Fremdatome können einen starken Anstieg der D' Mode¹²¹ bei ~ 1610 cm^{-1} verursachen und verhalten sich somit wie eine Kohlenstoffvakanz⁴⁵. Die Abwesenheit der D' Mode in den Raman-Spektren (siehe Abb. 4.5 b) deutet daher nicht auf eine solche Ursache hin. Ein hohes Verhältnis D / D' lässt wiederum auf einen hohen Anteil an Streuung an sp^3 -Defekten schließen⁴⁵. Es

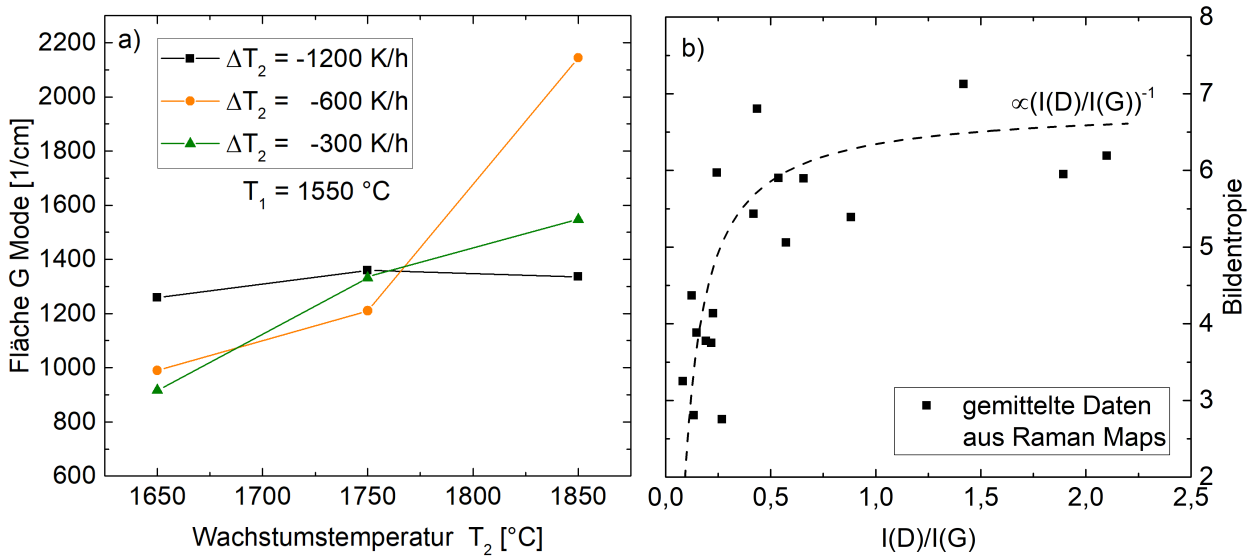


Abb. 4.9 a) Abhängigkeit der Fläche der G Mode von der Wachstumstemperatur T_2 und des Abkühlgradienten ΔT_2 ($t_2 = 1 \text{ min}$). b) Korrelation der Bildentropie mit dem gemittelten Intensitätsverhältnis von D und G Mode unterschiedlicher Proben.

ist wahrscheinlich, dass mit zunehmender Prozessdauer bei hohen Temperaturen (ähnlich zu einem niedrigen Abkühlgradienten) die sp^3 -Bindungen abgebaut werden und Graphen als thermodynamisch stabilste Kohlenstoffmodifikation zurückbleibt. Damit wäre die Abhängigkeit vom Abkühlgradienten erklärbar. Rekristallisationsprozesse aufgrund erhöhter Heizdauer können jedoch ebenfalls ursächlich sein.

Zusammenfassend kann mittels Raman-Messungen die Defektart eingegrenzt werden, eine konkrete Aussage und (Schicht-) Zuordnung über die D Mode allein ist hingegen schwierig und spekulativ. Daraus abgeleitete Korngrößen L_a gemäß der energieabhängigen Dispersion der D Mode¹³⁴

$$L_a = 2,4 \cdot 10^{-10} \lambda_L^4 \frac{I_G}{I_D} \quad (4.9)$$

wären somit zumindest fragwürdig, da der bestimmte Mittelwert auf keine der einzelnen Schichten exakt zutrifft und auch keine Aussage zur Verteilung in den einzelnen Schichten zulässt. Ein möglicher Ansatz zur Unterscheidung von Defektarten ist das $I(D)/I(G)$ -Verhältnis in Korrelation mit der Entropie (siehe Abb. 4.9 b)). Die Bildentropie leitet sich aus der Schichtdickeninhomogenität ab, woraus sich die Majorität der Defektintensität der gemittelten Daten auf das lokale Mehrlagenwachstum zurückführen lässt. Eine Trennung zwischen Korngrenzen innerhalb einer Graphenschicht und Korngrenzen von partiellem

Mehrlagenwachstum ist damit durchführbar. Bei homogenerem Schichtwachstum ist der Fehler allerdings hoch, da bei zusammenhängenden Gebieten durch die Auflösungsbegrenzung des Mikroskops keine Aussage über die Kristallitgröße getroffen werden kann. Weitere Einflüsse auf L_a werden im Folgenden diskutiert.

4.3 Einfluss der Dehnung

Dehnung im Graphen führt zu einer Verschiebung der Raman-Moden aufgrund der Streckung oder Stauchung des Gitters. Grundsätzlich wird bei 2D Materialien zwischen zwei Verspannungsarten unterschieden – uniaxial und biaxial. Biaxiale Verspannung wird dabei durch isostatischen Druck / Zug in der Einheitszelle hervorgerufen. Bei uniaxialer Verspannung tritt Streckung und Stauchung entlang einer Vorzugsachse beziehungsweise senkrecht dazu auf. Eine Änderung der Bindungslängen impliziert eine Änderung des reziproken Gitters in der Brillouin-Zone und hat somit direkt Einfluss auf Bandstruktur und Phononendispersion. Es ist z.B. bekannt, dass uniaxiale Dehnung eine Bandlücke öffnet mit etwa 60 meV/% für zweilagiges¹³⁵ und 80 meV/% für einlagiges Graphen¹³⁶. Die Öffnung einer Bandlücke beeinflusst wiederum die resonanten Übergänge im K-Punkt, insbesondere niederenergetische im Bereich der Phononenenergien (siehe Kapitel 4.4). Die mit der Dehnung einhergehenden Verschiebungen der Moden, sind über das Deformationspotenzial miteinander gekoppelt. Die Dehnung im Graphen lässt sich über die Relation¹³⁷

$$\varepsilon = -\omega_v^0 \frac{\Delta\omega_v}{\gamma_v} \quad (4.10)$$

bestimmen, mit dem Grüneisen-Parameter γ , der Mode ν (abhängig vom Verspannungstyp) und $\Delta\omega_v = \omega_v - \omega_v^0$. Unverspanntes, freistehendes und monolagiges Graphen mit minimaler Ladungsträger-konzentration dient hierbei als Referenzpunkt¹³⁸ mit den Wellenzahlen der zwei relevantesten Moden $\omega_G^0 = (1581,6 \pm 0,2) \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{2D}^0 = (2676,9 \pm 0,7) \text{ cm}^{-1}$. Das Verhältnis der Verschiebungen $\Delta\omega_{2D}/\Delta\omega_G$ ist charakteristisch für den jeweiligen Verspannungstyp. Unter rein biaxialer Verspannung resultiert gemäß dichtefunktionaltheoretischer Berechnungen das Verhältnis zu 2,2¹³⁹. Für uniaxiale Verspannung weicht das Verhältnis ab. In Tab. 4.2 sind berechnete Verhältnisse

Graphen, Verspannungstyp	$\Delta\omega_{2D}/\Delta\omega_G$	Quelle
Monolage, uniaxiale Verspannung	3,03	137
Monolage, uniaxial ($2D^+/G^+$)	2,97	43
Monolage, uniaxial ($2D^-/G^-$)	2,08	43
Monolage, biaxiale Verspannung	2,63	140
Monolage, biaxiale Verspannung	2,79	141
Monolage, biaxiale Verspannung	2,25	142
Monolage, biaxiale Verspannung	2,34	143
Monolage, biaxial (DFT/GGA)	2,25	144
Bilage, biaxiale Verspannung	2,23	128
Bilage, biaxiale Verspannung	2,73	143
Trilage, biaxiale Verspannung	2,51	143
mehrlagig, biaxiale Verspannung	2,34	143
Nanographit, biaxiale Verspannung	2,41	143

Tab. 4.2 Übersicht des Verhältnisses der Verschiebung der Resonanzfrequenzen von 2D und G Mode für unterschiedliche Lagenzahlen und Verspannungstypen.

aus Literaturwerten in Abhängigkeit des Verspannungstyps und der Lagenzahl zusammengestellt. Zunächst fällt auf, dass die angegebenen Verhältnisse bei biaxialer Verspannung starken Schwankungen unterliegen. Graphenmembranen, die mit Überdruck biaxial verspannt wurden besitzen tendenziell eine sehr gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Verhältnis von 2,2^{128,142}. Graphenfloeken, die auf Polymersubstrat im Biegeversuch^{143,141} oder auf Substrat mit vizinaler Oberfläche¹⁴⁰ partiell freistehend untersucht wurden, zeigen deutlich höhere Abweichungen. Graphen haftet auf Polymeren nur schwach über van-der-Waals-Wechselwirkungen. Es liegt die Vermutung nahe, dass es bei den Biegeversuchen somit zu teilweiser Relaxation gekommen ist und damit nicht unter biaxialer, sondern uniaxialer Verspannung gemessen wurde. Die geringe Abweichung zu rein uniaxialen Verspannungen ($\Delta\omega_{2D}/\Delta\omega_G \sim 3$ ^{137,43}) bestärken zusätzlich diese Vermutung. Eine klare Abhängigkeit von der Schichtdicke ist aufgrund der hohen Streuung nicht ersichtlich. Auch hier diene der Biegeversuch auf Polymersubstrat als Messgrundlage¹⁴³. Die ebenso schwachen van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Graphenlagen würden während der Durchbiegung die angreifenden Momente nicht übertragen und somit die Schichten oberhalb der ersten Monolage auf dem

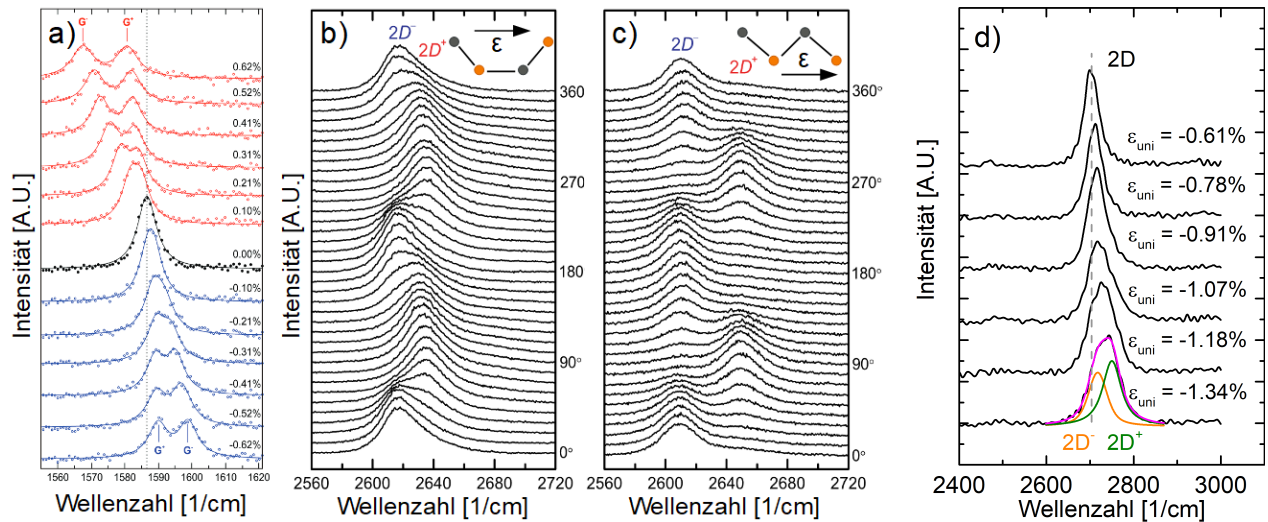


Abb. 4.10 a) Aufspaltung und Dispersion der G Mode in G^+ und G^- mit gleichem Flächeninhalt für Dehnungen zwischen -0,62 % und 0,62 %¹⁴⁵. b) + c) Polarisationsabhängige Messungen der 2D Mode für uniaxiale Dehnung von 0,97 % entlang der b) $(1\bar{1})$ und c) (10) Orientierung⁴³. d) 2D Moden von einer uniaxial druckverspannten Probe entlang $(1\bar{1})$ für Dehnungen zwischen -0,61 % und -1,34 % einer bei 1700 °C (10 min) gewachsenen Probe zum Vergleich.

Polymer nicht gedehnt. Stärkere Kopplungen zwischen den Schichten sind durch Defekte denkbar, da an diesen Stellen die Kraftschlüssigkeit vorliegt, die zu den beobachteten, eher statistischen Abweichungen in der Schichtdickenabhängigkeit führen. Uniaxiale Verspannung erzeugt eine Aufspaltung der G und 2D Mode (siehe Abb. 4.10 a)-c), Vergleich Abb. 4.2 c)). Im Falle der G Mode zeigt sich eine Aufspaltung der G Mode in G^+ und G^- , die jeweils eine Wellenzahländerung $\Delta\omega$ in Form einer Rotverschiebung für Zugverspannung und eine Blauverschiebung für eine Druckverspannung aufweisen. Die Aufspaltung der 2D Mode in $2D^+$ und $2D^-$ ist abhängig von der Richtung aus der die Kraft auf das Gitter ausgeübt wird. Wird parallel entlang $(1\bar{1})$ gedehnt (arm-chair), so ist die Aufspaltung geringer ausgeprägt als bei Dehnung in (10) Orientierung (zig-zag) (Vergleich Abb. 4.10 b) + c)). Die G Mode weist hingegen keine derartige Abhängigkeit von der Dehnungsorientierung auf⁴³. Die Aufspaltung der 2D Mode ist damit vom Substrat abhängig, vorrangig von der Orientierung der Stufen, über die das Graphen hinweg wächst und verspannt wird. Abb. 4.10 d) zeigt 2D Moden mit Charakteristik einer $(1\bar{1})$ Dehnung an einer Stufenkante einer Probe gewachsen bei 1700 °C (10 min). Die Schichtdicke beträgt an dieser Stelle 2 ML, die Halbwertsbreiten der angepassten Voigt-Funktionen für $\epsilon = -1.34$ % Dehnung beträgt 51 1/cm für beide aufgespaltenen 2D Moden.

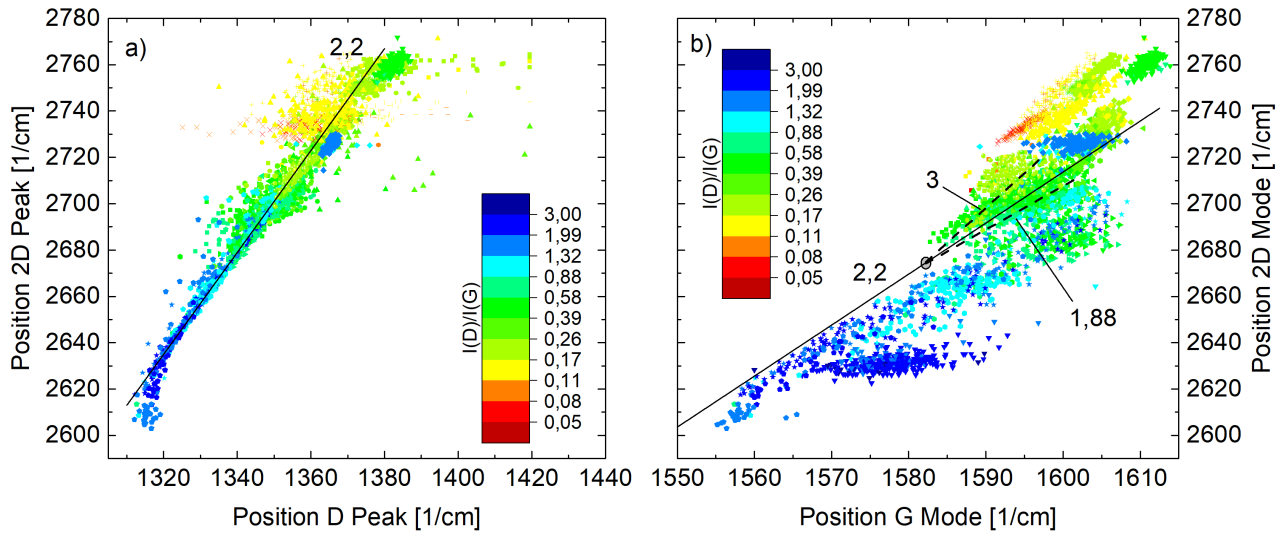


Abb. 4.11 a) 2D / D Dispersion. Eine geringe Abweichung von der Gerade mit Anstieg 2,2 wird durch Streuung am gleichen A_{1g} -Phonon verursacht und lässt somit keine Rückschlüsse auf Dehnung oder Ladungsträgerkonzentration zu. b) 2D / G Dispersion. Als Referenzpunkt (grau) dient unverspanntes, freistehendes und monolagiges Graphen. Eingezeichnet sind die biaxiale Verspannungsgerade mit Anstieg 2,2 sowie die Aufspaltung der Gerade bei uniaxialer Verspannung $2D^+$ und $2D^-$ mit den Anstiegen von 3 und 1,88. Weitere Einflussfaktoren sind das Fermi-Niveau oder die Lagenzahl.

Die Halbwertsbreiten werden gesondert in Kapitel 4.5 analysiert. Die Verhältnisse $\Delta\omega_{2D}/\Delta\omega_G$ bei uniaxialer Verspannung ergeben sich auf Basis der Daten⁴³ zu:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\omega_{2D^+}}{\Delta\omega_{G^+}} &= 3,04 \quad \text{und} \quad \frac{\Delta\omega_{2D^-}}{\Delta\omega_{G^-}} = 1,88 \quad (\text{arm-chair}), \\ \frac{\Delta\omega_{2D^+}}{\Delta\omega_{G^+}} &= 2,05 \quad \text{und} \quad \frac{\Delta\omega_{2D^-}}{\Delta\omega_{G^-}} = 2,02 \quad (\text{zigzag}). \end{aligned} \quad (4.11)$$

Im Vergleich zu Abb. 4.10 b) + c) zeigt die zig-zag Orientierung zwar die größte Aufspaltung der 2D Mode, die arm-chair Orientierung hingegen die größte Dispersion. Das bedeutet, dass die uniaxiale Dehnung entlang der arm-chair Richtung eine charakteristische Abweichung von der biaxialen Verspannung mit einem Anstieg von 2,2 aufweist. Uniaxiale Verspannung in zig-zag Richtung lässt sich durch die experimentelle Streuung damit nicht von biaxialer Verspannung anhand der Anstiege aus Gleichung (4.11) unterscheiden. An dieser Stelle ist eine detailliertere Analyse der 2D Mode notwendig, die aufgrund der automatisierten Anpassung der Spektren mittels einer einzelnen Voigt-Funktion nicht möglich ist. Unabhängig von der Verspannungsart verschiebt die 2D Mode stärker gegenüber der G Mode. Daher ist es günstig, die Dehnung

über das Deformationspotenzial der 2D Mode zu bestimmen. Die biaxiale Dehnung ε_{bi} folgt somit aus¹³⁸

$$\varepsilon_{bi} [\%] = \frac{\Delta\omega_{2D}}{51,8 \text{ cm}^{-1}}. \quad (4.12)$$

Bei uniaxialer Verspannung entlang $(1\bar{1})$ wird die Dehnung ε_{uni} für die beiden aufspaltenden Zweige abgeleitet aus Gleichungen (4.11) und (4.12):

$$\begin{aligned} \varepsilon_{uni}^+ [\%] &= \frac{\Delta\omega_{2D}}{71,6 \text{ cm}^{-1}}, \\ \varepsilon_{uni}^- [\%] &= \frac{\Delta\omega_{2D}}{44,3 \text{ cm}^{-1}}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Experimentelle Daten aus Raman-Maps sind in Abb. 4.11 a) und b) zusammen gestellt. Die Diagramme bestehen aus dem gleichen Datensatz mit zwanzig Proben, gewachsen über einen weiten Temperaturbereich zwischen $T_2 = 1350 \text{ °C}$ und $T_2 = 1850 \text{ °C}$. Die daraus resultierende breite Verteilung ermöglicht es, einzelne Abhängigkeiten wie den Verspannungstyp zu separieren und zu analysieren. Die Verschiebung der 2D Mode in Relation zur D Mode ist in Abb. 4.11 a) dargestellt und zeigt eine direkte Abhängigkeit bedingt durch die ähnlichen Streuprozesse auf Basis des A_{1g} -Phonons. Die Übereinstimmung mit dem Anstieg von 2,2 deutet darauf hin, dass sich die D und 2D Mode gemeinsam stets so verschieben, als würde biaxiale Verspannung vorliegen. Die nur schwache zu erwartende Abhängigkeit der beiden Moden vom Fermi-Niveau gemäß Tab. 4.1 ist aus dem gleichen Grund nicht sichtbar. Die Korrelation der Verschiebung der 2D Mode mit der Verschiebung der G Mode in Abb. 4.11 b) offenbart im Vergleich eine deutlich differenziertere Verteilung mit Häufungen für die jeweiligen Proben. Die biaxiale Verspannungsgerade mit Anstieg 2,2 trennt das Diagramm in zwei Bereiche. Unverspanntes, einlagiges Graphen mit verschwindender Ladungsträgerkonzentration ist als grauer Referenzpunkt markiert. Ausgehend von diesem Punkt ist die Aufspaltung für uniaxiale Dehnung gemäß den Gleichungen in (4.11) eingezeichnet. Auf Basis des Anstiegs von 1,88 entsprechen zwei Proben des Datensatzes diesem Verspannungstyp, die zugleich auch ein ähnliches $I(D)/I(G)$ -Verhältnis besitzen. In Abb. 4.12 a) sind die Daten um den Referenzpunkt korrigiert und über Gleichung (4.13) die Dehnung entlang der uniaxialen Verspannungsgeraden mit Anstieg 1,88 aufgetragen. Beide Proben sind im Mittel druckverspannt. Die Probe, die bei 1700 °C und 30 min gewachsen wurde, weist eine Dehnungsvariation von -0,3 % bis -1,4 % auf und liegt auf der Verspannungsgeraden.

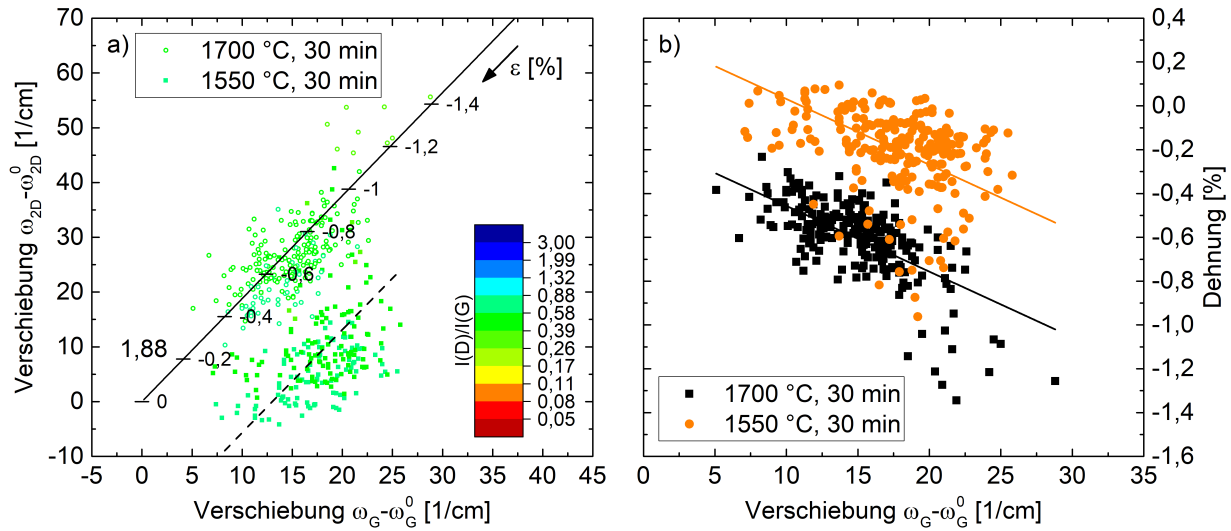


Abb. 4.12 a) 2D/G Dispersion nach Korrektur des Referenzpunkts zweier Proben mit vergleichbarer uniaxialer Verspannung. Entlang der Gerade mit dem Anstieg 1,88 ist die Dehnung aufgetragen. b) Aus der Dispersion 2D/G in a) extrahierte Dehnung in Abhängigkeit der Position der G Mode für zwei Proben. Höhere Wachstumstemperatur resultiert in einer höheren Dehnung.

Die Variation lässt sich durch unterschiedliche Dehnung einzelner Kristallite erklären, induziert durch die Bindungen an den Korngrenzen, insbesondere auch über Stufenkanten hinweg. Die zweite Probe, gewachsen bei 1550 °C und gleicher Dauer t_2 , ist zu höheren Wellenzahlen der G Mode verschoben, die durch eine Änderung im Fermi-Niveau verursacht wird (die Abhängigkeit wird in Abschnitt 4.4 erläutert). Für beide Proben sind die extrahierten Dehnungen in Abhängigkeit der Verschiebung der G-Mode in Abb. 4.12 b) gegenüber gestellt. Für die zweite Probe (1550 °C) ergibt sich damit eine Dehnungsvariation zwischen 0,1 % und -1,0 %. Die Anpassung der Daten erfolgt mittels des uniaxialen Deformationspotenzials der G-Mode⁴³ von $-33 \text{ cm}^{-1}\%^{-1}$ und weist eine sehr gute Übereinstimmung auf. Die Dehnungsdifferenz zwischen beiden Proben wird durch die Differenz in der Wachstumstemperatur verursacht. Dies gilt jedoch nur unter Voraussetzung vergleichbarer Schichtqualität. Die Variation der Dehnung selbst wird durch die individuellen Anteile unterschiedlicher Kristallite erzeugt. Die mit der Verspannung einhergehende Aufspaltung trägt zur Halbwertsbreite und damit zur gemessenen Asymmetrie der G Mode bei. Die Abhängigkeit der Asymmetrie von der Halbwertsbreite ist in Abb. 4.13 a) zu sehen. Es zeigt sich eine starke Diskretisierung in der Korrelation, die tendenziell mit der Defektkonzentration skaliert. So weisen Proben mit niedrigem (hohem) $I(D)/I(G)$ -Verhältnis niedrige (hohe) Halbwertsbreiten auf. Des Weiteren ist ersichtlich, dass

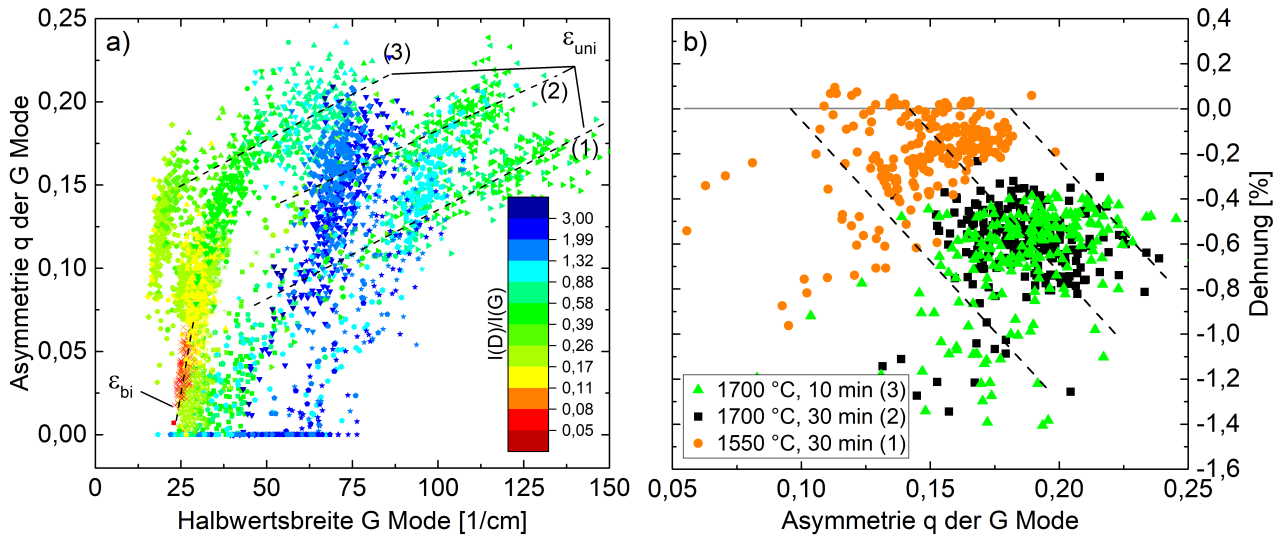


Abb. 4.13 a) Abhängigkeit des Asymmetrieparameters q der Fano-Funktion von der Halbwertsbreite der G Mode. Die Halbwertsbreite spaltet defektabhängig auf und besitzt in erster Näherung eine lineare Abhängigkeit von q für die verschiedenen Zweige. Uniaxiale Dehnung entlang arm-chair führt zu einer Änderung des Anstiegs der Zweige (Proben 1, 2 und 3). b) Uniaxiale Dehnung der drei Proben aus a) in Abhängigkeit der Asymmetrie der G Mode. Für die drei Proben kombiniert ist eine direkte Abhängigkeit der Dehnung von der Asymmetrie erkennbar. Die verbleibende Asymmetrie von $q \approx 0,1$ ist nicht durch Dehnung erklärbar.

die Asymmetrie stets ab einer bestimmten Grundhalbwertsbreite zu steigen beginnt. Legt man ihre Defektabhängigkeit zugrunde, ergibt sich aus dem Diagramm der Zusammenhang zwischen der Halbwertsbreite der G Mode und dem Parameter q :

$$FWHM_G = FWHM_G(I(D)) + c q. \quad (4.14)$$

Eine Unsicherheit erwächst hier aus der Annahme, dass die Raman-Maps im Fokus erstellt wurden. Liegt der Fokuspunkt ober- oder unterhalb der Graphenschicht, sinkt die Laserintensität im Graphen und damit potenziell die lokale Temperatur. Niedrige Temperatur führt zu einer Verbreiterung der G Mode und umgekehrt¹³⁰. Der Anstieg c in Gleichung (4.14) ist hierbei von der Art der Verspannung abhängig. Vorwiegend uniaxial gedehnte Proben weisen einen niedrigeren Anstieg als die markierte biaxial verspannte Probe mit 5 ML Schichtdicke auf. Die Geraden spiegeln hier die lineare Anpassung an den Datensatz wider. Die Kopplung zwischen q und der Dehnung wird anhand der drei uniaxial verspannten Proben ermittelt (siehe Abb. 4.13 b)), wobei die markierten Proben 1 und 2 denen aus Abb. 4.12 entsprechen. Probe 3 wurde über ihren charakteristischen Anstieg ebenfalls als uniaxial verspannt klassifiziert. Abb. 4.13 b) weist zwei interessante Aspekte

auf. Die Asymmetrie und die Dehnung sind erstens näherungsweise linear voneinander abhängig mit der Kopplung für Druckverspannung $\Delta q/\Delta \epsilon_{uni} \approx -0,08 \%^{-1}$. Da eine Verspannung stets eine Zunahme von q verursacht, ist eine Zugverspannung gegenüber Druckverspannung als spiegelsymmetrisch an $\epsilon = 0$ in polykristallinem Graphen zu erwarten, kann anhand der vorliegenden Daten aber nicht bestätigt werden. Damit folgt der zweite Aspekt, dass die Differenz von $q_0 \approx 0,1$ nicht über die Dehnung erklärt werden kann:

$$q = q_0 + \left. \frac{\partial q}{\partial \epsilon_{uni}} \right| \epsilon_{uni}. \quad (4.15)$$

Die verbleibende Asymmetrie q_0 der G Mode kann durch zwei Parameter beeinflusst werden, zum einen durch die Pufferschicht und zum anderen durch das Fermi-Niveau. Der Einfluss von E_F wird als nächste Abhängigkeit gemäß Tab. 4.1 analysiert.

4.4 Einfluss des Fermi-Niveaus

Das Fermi-Niveau beeinflusst die resonanten Übergänge am K-Punkt und somit die Intensität der einzelnen Moden in einem weiten Bereich zwischen $E_F = 0$ (alle Übergänge erlaubt) und $E_F + \hbar\omega_{ph} \geq E_L$ (Pauli-Verbot, keine Übergänge erlaubt). In Graphen, wie auch in Metallen, existiert aufgrund einer fehlenden Bandlücke eine starke Elektron-Phonon-Kopplung. Eine resonante Anregung ($|E_F| \leq \hbar\omega_G/2$) von Elektron-Loch-Paaren (Exzitonen) durch Phononenabsorption nahe der Fermi-Fläche im K-Punkt führt zu einer Verringerung der Lebensdauer der Phononen und damit zu einer Vergrößerung der Halbwertsbreite der G Mode¹⁴⁶. Zum anderen kommt es zu quantenmechanischer Interferenz zwischen der direkten Anregung der G Mode ($\hbar\omega_s = \hbar\omega_0 \pm \hbar\omega_G$) und den angeregten Exzitonen ($\hbar\omega_s = \hbar\omega_0 \pm \hbar\omega_{eh}$ mit $\omega_G = \omega_{eh}$). Die Elektron-Loch-Paare werden über Streuprozesse erster und zweiter Ordnung angeregt. Der Prozess erster Ordnung beschreibt die Absorption eines Phonons und die Anregung eines Exzitons mit $q = 0$ im K- oder K'-Punkt. Im Prozess zweiter Ordnung werden zwei Exzitonen mit $q \neq 0$ im K- oder K'-Punkt beziehungsweise vom K- in den K' Punkt angeregt¹⁴⁷. In Summe führt die destruktive Interferenz dieser Streuprozesse zu dem markanten „Knick“ an der höherenergetischen Flanke der G Mode, wie in Abb. 4.5 b) bei 1600 cm^{-1} zu sehen. Während die Halbwertsbreite der G Mode für kleine Fermi-Energien zunimmt, erfährt sie

eine Rotverschiebung mit einem Minimum bei $|E_F| = \hbar\omega_G/2$. Für steigende Energien kommt es zu einer Blauverschiebung der Mode⁴². In experimentellen Daten ist die Blauverschiebung für Elektronen und Löchern häufig höher im Vergleich zu theoretischen Berechnungen^{120,42,148}, vermutlich auf Grund von Adsorbaten. Die Verschiebungen der G und 2D Mode sind für beide Ladungsträgertypen unterschiedlich^{19,138} bedingt durch eine Gitteranpassung aufgrund einer Änderung der Gesamtladung im Gitter¹⁴⁹. Dadurch ergibt sich wiederum eine Separierung für den jeweiligen Ladungsträgertyp von der biaxialen Verspannungsgeraden in Abb. 4.14 a). Durch die Oberflächenbandverbiegung des SiCs liegt das Fermi-Niveau im Graphen bei (300 – 400) meV und damit die Ladungsträgerkonzentration bei etwa $1,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Auf den hergestellten Proben sind aufgrund dessen keine Löcher als Majoritätsladungsträger nachweisbar. Der charakteristische Anstieg für löcherleitendes Graphen beträgt in linearer Näherung im $\Delta\omega_{2D}/\Delta\omega_G$ -Diagramm 0,7 und für elektronenleitendes Graphen 0,2¹³⁸. Aufgrund der hohen Differenz im Anstieg lassen sich die Ladungsträgertypen somit bereits optisch im Diagramm bei hinreichend großer Varianz der Ladungsträgerkonzentration unterscheiden. Der Anstieg von 0,2 findet sich bei einer Probe in Abb. 4.14 a) in sehr guter Übereinstimmung wieder. Die Probe besitzt Gleichung (4.12) zufolge eine homogene biaxiale Dehnung von $\sim 0,9 \%$ und wird gemäß Farbskala durch überwiegend kleine und

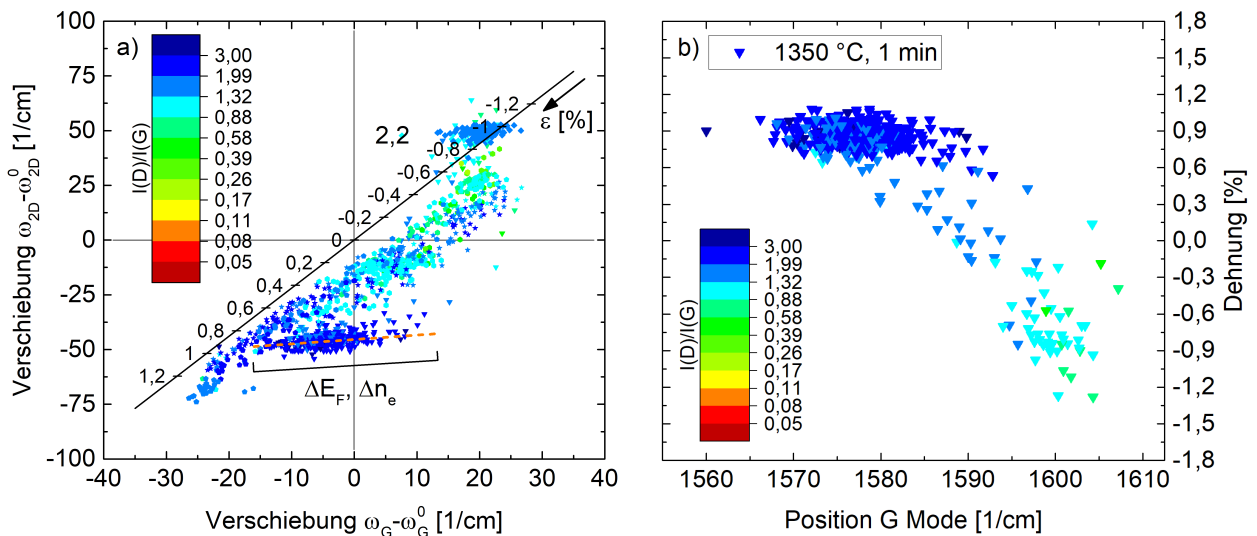


Abb. 4.14 a) Darstellung ausgewählter Proben aus Abb. 4.11 b) zur Verdeutlichung der Verschiebung der 2D Mode in Abhängigkeit von der Fermi-Energie E_F beziehungsweise der Ladungsträgerkonzentration n_e . b) Dehnung in Abhängigkeit der Lage der G Mode für die Probe mit orange eingezeichneter linearer Abhängigkeit aus Abb. a). Das $I(D)/I(G)$ -Verhältnis beeinflusst die Dehnung wie auch die Lage der G Mode.

wenige große Kristalliten charakterisiert. Gebiete mit niedrigerer Defektkonzentration sind hingegen druckverspannt und liegen in der Nähe der Ladungsneutralität (siehe Abb. 4.14 a) + b)). Nach Korrektur der Raman-Daten um die biaxiale Verspannungsgerade, lässt sich aus der Verschiebung der G Mode anschließend die Ladungsträgerkonzentration bestimmen. Die Abhängigkeit der Verschiebung der G Mode in Relation zum Fermi-Niveau ist nicht trivial und nur numerisch mittels zeitabhängiger Störungstheorie zu berechnen. Daher wurden die Abhängigkeiten aus den jeweiligen Literaturstellen parametrisiert. Für Löcherleitung folgt in linearer Näherung¹³⁸

$$n_h = \Delta Pos(G) \cdot 7,32 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-1} \quad (4.16)$$

und für Elektronenleitung¹⁹

$$n_e = 0,6 \sqrt{\frac{\Delta Pos(G)}{2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}}} \text{ cm}^{-2}. \quad (4.17)$$

Die Ladungsträgerkonzentration als Funktion der Position der G Mode ist in Abb. 4.15 a) dargestellt. Zusätzlich sind gemäß Gleichung (4.17) Anpassungen an die Daten für verschiedene Dehnungen ($\epsilon = 0,9 \%$, $\epsilon = 0,45 \%$, $\epsilon = 0,05 \%$ und $\epsilon = -0,35 \%$) eingezeichnet. Es zeigt sich eine dehnungsinduzierte Verschiebung der G Mode für zunehmende Kristallitgrößen. Die Dehnung selbst hat jedoch keinen oder vernachlässigbaren Einfluss auf die Ladungsträgerkonzentration (siehe Abb. 4.15 b)).

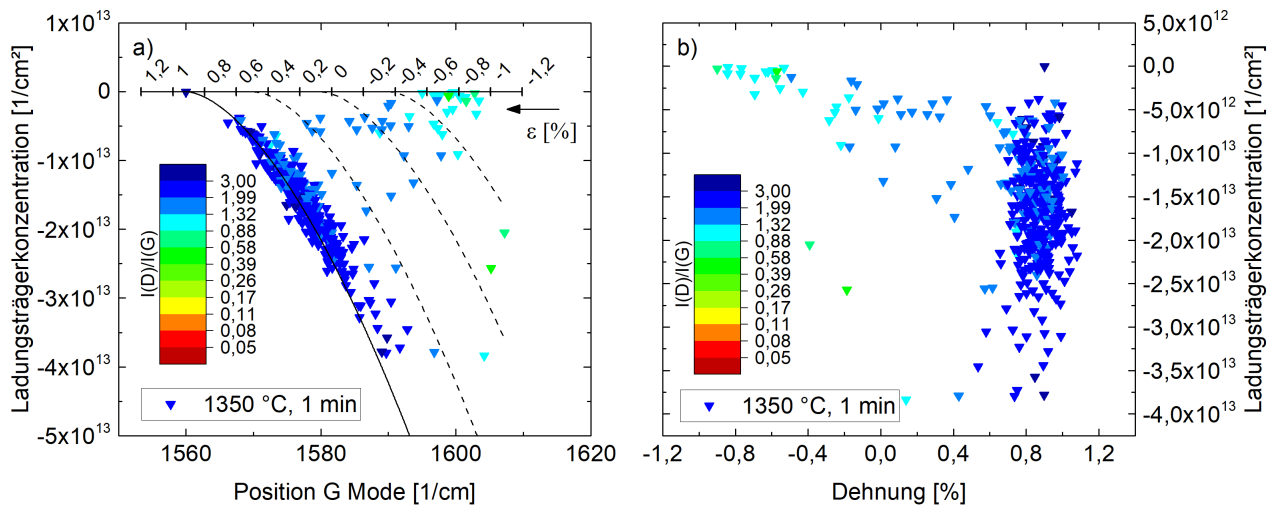


Abb. 4.15 a) Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration von der Position der G Mode. Die Anpassung entspricht Gleichung (4.17) und ist für verschiedene Dehnungen $\epsilon = 0,9 \%$, $\epsilon = 0,45 \%$, $\epsilon = 0,05 \%$ und $\epsilon = -0,35 \%$ eingezeichnet. b) Korrelation zwischen Ladungsträgerkonzentration und Dehnung. Die Ladungsträgerkonzentration ist für gleiche $I(D)/I(G)$ -Verhältnisse unabhängig von der Dehnung.

Vielmehr scheint es, dass sie von der Größe der Kristallite abhängig ist, bedingt durch ein sinkendes $I(D)/I(G)$ -Verhältnis nach Gleichung (4.9). Da jedoch nur wenige größere Kristallite bei dieser Probe erfasst wurden, steigt die Unsicherheit mit der Größe. Die hohe Varianz in der Ladungsträgerkonzentration lässt sich nutzen, um ihren Effekt auf die Asymmetrie der G Mode zu untersuchen. Wie bereits zu Anfang des Abschnitts geschildert, hängt die Asymmetrie stark vom Fermi-Niveau ab, da dies die Wahrscheinlichkeit für exzitonische Anregungen steuert. Das Fermi-Niveau errechnet sich aus der Ladungsträgerkonzentration¹⁵⁰

$$n_e = \frac{1}{\pi} \left(\frac{E_F}{\hbar v_F} \right)^2 \quad (4.18)$$

wobei die Fermi-Geschwindigkeit entsprechend den ARPES-Messungen in Kapitel 3.2 mit $v_F = 7 \cdot 10^5$ m/s übernommen wird. In Abb. 4.16 a) wird ein ungewöhnliches Verhalten in der Asymmetrie der G Mode dieser Probe sichtbar. Der Asymmetriefaktor q setzt sich aus zwei sich gegensätzlich auswirkenden Einflussgrößen zusammen. Zunächst wird der grün gestrichelte Ast untersucht. Mit steigender Fermi-Energie sinkt q bis zu einer Fermi-Energie von etwa 200 meV. Dieses Verhalten entspricht dem theoretischen Modell der Anregung von Exzitonen mit der Resonanzbedingung $|E_F| \leq \hbar\omega_G/2$. Die Boltzmann-Verteilung der Phononen führt oberhalb der Bedingung zu einer stetigen Abnahme von q

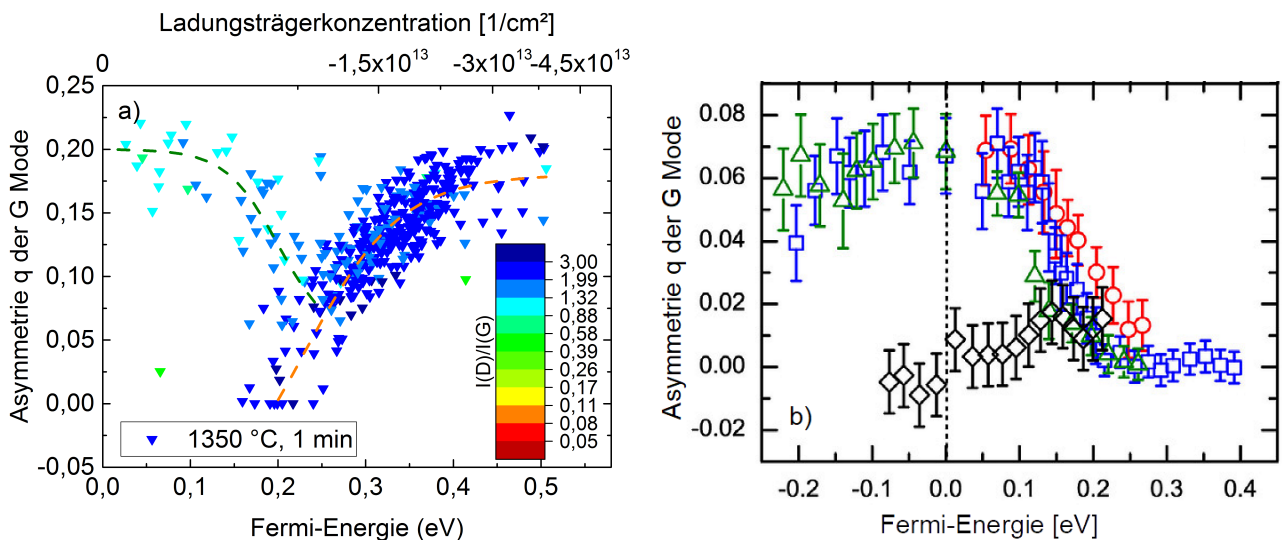


Abb. 4.16 a) Asymmetrie der G Mode in Abhängigkeit der Fermi-Energie und der Ladungsträgerkonzentration. Zwei unterschiedliche Ursachen führen zur einer Änderung der Asymmetrie b) Asymmetrie in Abhängigkeit der Fermi-Energie für einkristallines Graphen auf SiO_2 . Doppellage (schwarz) und Monolage ($T = \text{Raumtemperatur}$ rot, $T = 100$ K blau und $T = 6$ K grün)¹⁵¹.

bis auf ein Minimum. Dieses Verhalten entspricht der Beobachtung von einkristallinem Graphen auf SiO_2 in Abb. 4.16 b). Für $|E_F| > \hbar\omega_G$ ist die Anregungswahrscheinlichkeit praktisch null, da hier das Pauli-Verbot greift. In zweilagigem Graphen in AB-Stapelfolge (schwarze Datenpunkte) ist dieser Effekt nicht nachweisbar, da hier eine Bandlücke die Exzitonenanregung unterdrückt. Temperaturabhängige Messungen bei Raumtemperatur (rote Datenpunkte), 100 K (blaue Datenpunkte) und 6 K (grüne Datenpunkte) zeigen keinen Effekt in der Höhe von q , mit sinkender Temperatur fällt q aufgrund der schmalen Boltzmann-Verteilung der Ladungsträger steiler oberhalb $\hbar\omega_G/2 \approx 0,1 \text{ meV}$ ab. Die Asymmetrie besitzt somit neben der Dehnung und Pufferschicht (q_{Puffer}) die Abhängigkeit vom Fermi-Niveau:

$$q = \frac{\partial q}{\partial E_F} E_F + \left| \frac{\partial q}{\partial \epsilon_{\text{uni}}} \right| \epsilon_{\text{uni}} + q_{\text{Puffer}}. \quad (4.19)$$

Die Ursache für den erneuten Anstieg von q oberhalb $0,1 \text{ meV}$ ist nicht durch Anregung von Elektron-Loch-Paaren erklärbar und bedarf somit einer anderen Begründung.

In den XPS Messungen aus Kapitel 3.2 wurde nachgewiesen, dass Fluorverbindungen über das Ausgasen der Probenschachtel auf die Probenoberfläche gelangen. Bei Physisorption lassen sich diese Adsorbate durch Ausheizen im Vakuum nahezu vollständig

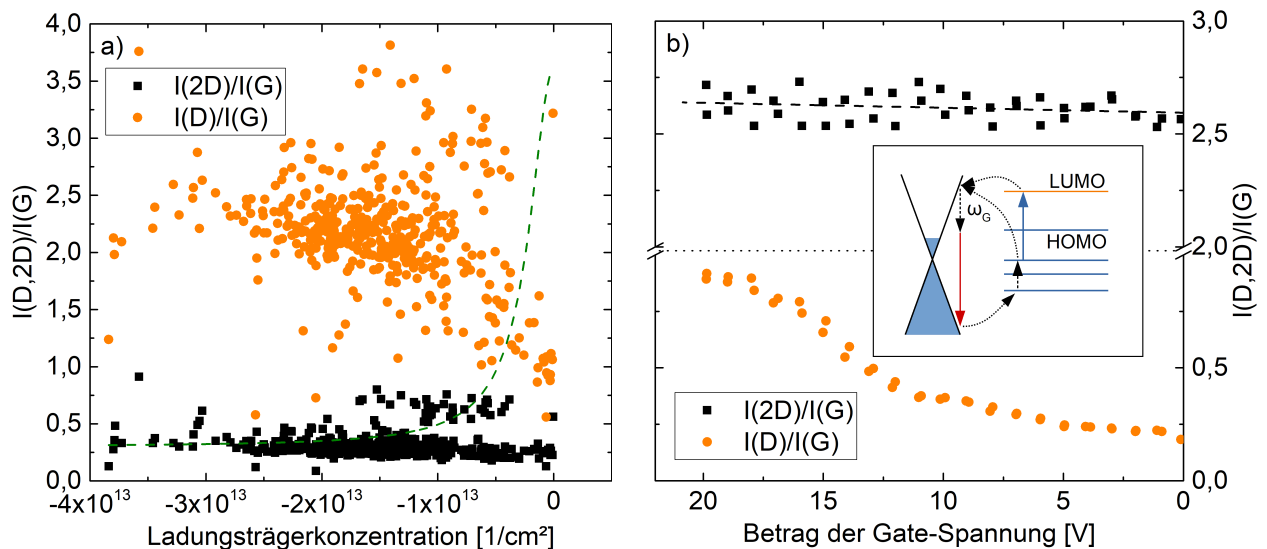


Abb. 4.17 a) Vergleich der $I(D)/I(G)$ - und $I(2D)/I(G)$ -Verhältnisse für die Probe gewachsen bei 1350°C . Der zu erwartende Trend für beide Verhältnisse bei defektfreiem Graphen ist als grüne Linie angedeutet. b) Ermittelte $I(D)/I(G)$ - und $I(2D)/I(G)$ -Verhältnisse für sp^3 -defektes Graphen¹⁵² in Abhängigkeit der Gate-Spannung eines Back-Gate-Transistors. Eingefügtes Diagramm: mögliche Anregungen der G Mode über eine Adsorbatwechselwirkung mit dem Graphen über das HOMO oder LUMO eines Adsorbatmoleküls.

entfernen. Durch hohe Temperaturen kann es jedoch auch zur Chemisorption, kovalenter Bindung und damit zu Generierung von (sp^3 -) Defekten kommen. Bereits vorhandene Defekte dienen als Zentren erhöhter chemischer Aktivität, das bedeutet je höher die Defektkonzentration, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit für Chemisorption¹⁵³. Es ist bekannt, dass der Einfluss von Defekt-Adsorbat-Wechselwirkungen durch Chemisorption auf das $I(D)/I(G)$ - und $I(2D)/I(G)$ -Verhältnis gegensätzlich zu reiner Defekt-Dotierungs-Wechselwirkung verläuft¹⁵². Bei Defekten wie Korngrenzen oder Vakanzen wird eine Lorentz-ähnliche Abhängigkeit der beiden Verhältnisse erwartet mit einem Maximum bei einer Ladungsträgerkonzentration¹⁹ von 0 cm^{-2} (siehe Abb.4.17 a), grüne Linie). Für die analysierte Probe zeigt sich hingegen eine entgegengesetzte Abhängigkeit für $I(D)/I(G)$ und $I(2D)/I(G)$, wobei sich letzteres nur schwach mit der Zustandsdichte ändert. Zum Vergleich ist in Abb. 4.17 b) die Abhängigkeit der drei Raman-Moden von der Gate-Spannung (proportional zu E_F , siehe Kapitel 8.2) unter Einfluss von Adsorbat-Defekt-Wechselwirkung dargestellt. Qualitativ sinken die Intensitäten der G und 2D Mode gleich, was zu einem konstanten Verhältnis von $I(2D)/I(G)$ führt, wie es auch in Abb. 4.17 a) beobachtet werden kann. Im Gegensatz dazu steigt die Intensität der D Mode, woraus sich eine steigende Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration ergibt. Der orangene Ast in Abb. 4.16 a) wird somit durch sp^3 -Defekte in Verbindung mit Chemisorption verursacht. Die Asymmetrie ist folglich sensitiv für derartige Defekte und muss entsprechend erweitert werden:

$$q = \left(\frac{\partial q_{eh}}{\partial E_F} + \frac{\partial q_{Ad}}{\partial E_F} \right) E_F + \left| \frac{\partial q}{\partial \epsilon_{uni}} \right| \epsilon_{uni} + q_{Puffer}, \quad (4.20)$$

mit den beiden Asymmetriezweigen für Exzitonen q_{eh} und Adsorbaten q_{Ad} . Die Kopplung des Adsorbats mit dem Graphen führt zu Transferdotierung, wodurch das HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital) des Adsorbats seine Elektronen an das Graphen abgibt¹⁵⁴ und das Fermi-Niveau im Graphen wie auch die Energie der G Mode zu größeren Werten verschiebt. Zur Anregung eines E_{2g} -Phonons sind zwei Streupfade denkbar. Im ersten Fall regt ein eingestrahktes Lichtquant Ladungsträger unterhalb des HOMOs in das LUMO an. Das Elektron kann von dort beispielsweise über Phononenabsorption in das Leitungsband des Graphens gestreut werden (siehe schematische Darstellung in Abb. 4.17 c)), wo anschließend im Leitungsband des Graphens das Elektron mit dem Loch rekombiniert und dabei ein E_{2g} -Phonon anregt und ein gestreutes Lichtquant abgibt. Im

zweiten Fall führt die Anhebung des Fermi-Niveaus im Graphen zur Anregbarkeit eines Übergangs unterhalb des HOMOs in das Leitungsband vom Graphen. Abb. 4.16 a) zu Folge muss in beiden Fällen die Energiedifferenz abzüglich des absorbierten Phonons zwischen Fermi-Niveau im Graphen und dem HOMO / LUMO im Adsorbat mindestens $200 \text{ meV} \approx \omega_G$ sein.

Weitere Einflüsse von Defekten mit sp^3 -Hybridisierung sind denkbar: Zwei Graphenlagen, die miteinander verbunden sind, können unter Umständen eine Bandlücke von bis zu 1 eV öffnen¹⁵⁵. Dazu müssen die beiden Schichten um 9° bis 13° zueinander verdreht sein, was bei epitaktischem Wachstum auf Siliziumkarbid jedoch bisher nicht beobachtet wurde. Mit der Abhängigkeit vom Fermi-Niveau und der Dehnung sind bisher nur Effekte erklärt, die entweder eine Verschiebung entlang der Verspannungsgeraden oder eine Blauverschiebung der G Mode verursachen. Die bisher unbeachtete reine Blauverschiebung der 2D Mode ist daher nachfolgend Gegenstand der Diskussion.

4.5 Einfluss der Schichtdicke

Der letzte Parameter der Abhängigkeitsmatrix in Tab. 4.1 beschreibt die Abhängigkeit der Lagenzahl auf das Raman-Spektrum. Im Vergleich zur Dehnung oder der Ladungsträgerkonzentration ist der Einfluss von mehrlagigem Graphen auf die Raman-Moden schwieriger zu charakterisieren. Mit der Lagenzahl nimmt die Intensität der G Mode zu. Im kombinierten Spektrum von Graphen und SiC kann eine Korrelation der Schichtdicke mit dem $I(G)/I(\text{SiC})$ -Verhältnis über das Gesetz von Lambert-Beer hergestellt werden. Die Genauigkeit der Bestimmung nach dieser Methode ist jedoch nicht hoch genug und führt bei einer Monolage zu einem Fehler von etwa 100 % im Einzelspektrum¹⁵⁶. Tritt beim Raman-Mapping zusätzlich Probenverkipfung auf, die bei der Messung durch Fokuskorrektur nicht berücksichtigt wird, ändert sich das $I(G)/I(\text{SiC})$ -Verhältnis für jeden Messpunkt bei identischen Grapheneigenschaften. Dies führt bei einer Auswertung nach dieser Methode zu falschen Ergebnissen. Zusätzlich ist die Intensität der G Mode von der Lage des Fermi-Niveaus als auch von der Dehnung abhängig, womit sich der Fehler noch weiter vergrößert. Mehrlagiges Graphen ist weniger gut untersucht als eine Monolage, weshalb es bisher keine schichtdickenabhängige Bestimmung des Referenzpunkts gibt. Ohne einen solchen Referenzpunkt lassen sich weder Dehnung

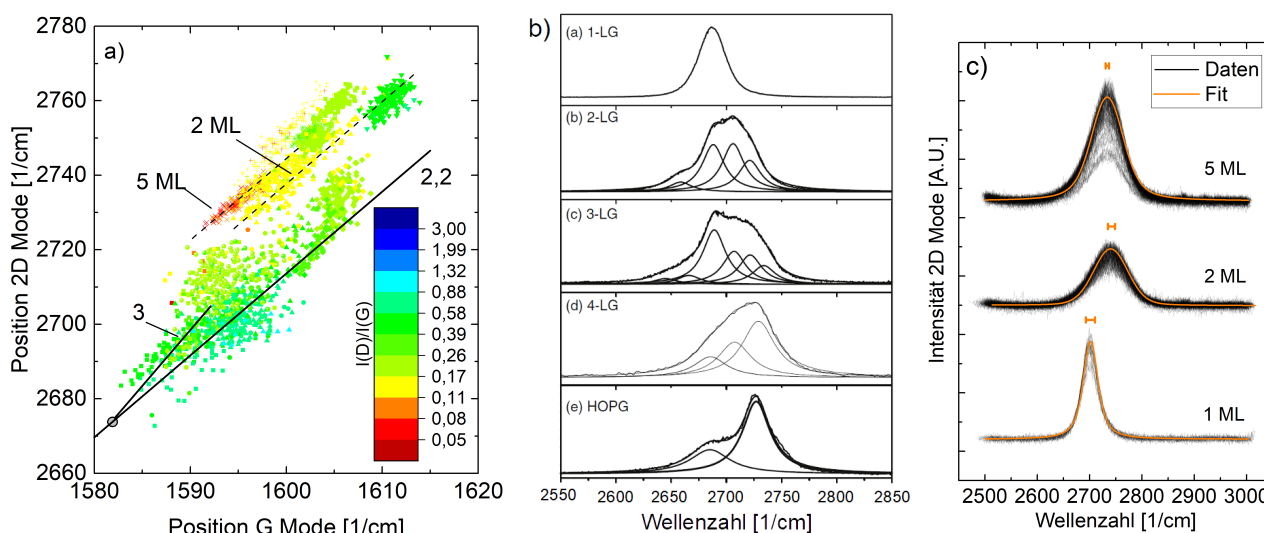


Abb. 4.18 a) Vergrößerter Ausschnitt der 2D/G Dispersion eines ausgewählten Datensatzes mit Schichtdickenabhängigkeit. Mit zunehmender Zahl an Graphenlagen weist die 2D Mode eine Blauverschiebung auf. b) 2D Mode für verschiedene Schichtdicken: (a) 1 Monolage, (b) 2 Monolagen, (c) 3 Monolagen, (d) 4 Monolagen, (e) Graphit (HOPG) in der AB-Stapelfolge⁴⁴. Mehrfachübergänge durch Bandaufspaltung sind durch mehrere angepasste Funktionen dargestellt. c) Am Mittelwert ausgerichtete 2D Moden aus Raman-Maps für 1, 2 und 5 ML von biaxial gedehntem Graphen. Die Skalen oberhalb der Peaks geben die Standardabweichung durch Dehnungsvariation an. Schwankungen der Modenintensitäten werden hauptsächlich durch Probenverkipfung verursacht.

noch Ladungsträgerkonzentration aus dem Raman-Spektrum extrahieren, da die Abhängigkeit unter Umständen anders skaliert. Mit Hilfe von XPS wurden Proben mit höheren Graphendicken vermessen um eine Zuordnung im Dispersionsdiagramm der 2D und G Moden zu ermöglichen. Abb. 4.18 a) veranschaulicht die Blauverschiebung von zwei und fünf Monolagen in Relation zur Referenzmonolage in Form der Verspannungsgerade mit Anstieg 2,2. Der Verspannungstyp ist gemäß der Mittelgerade biaxial. Die Verschiebung zwischen Monolage und Bilage ist im Vergleich zur Verschiebung zwischen Bilage und fünf Monolagen deutlich größer. Damit lässt sich rein aus dieser Verschiebung mit einer gewissen Unsicherheit zwischen Monolage und Bilage unterscheiden, größere Schichtdicken hingegen überlappen sich zunehmend aufgrund der Streuung der Punktwolke in der Breite. Die Berücksichtigung einer zusätzlichen Blauverschiebung der G Mode durch Änderung des Fermi-Niveaus kann dazu führen, dass dickere Schichten mit entsprechender Ladungsträgerkonzentration als dünnere Schichten mit höherer Verspannung erscheinen.

Durch die Anpassung der 2D Mode mit der Voigt-Funktion entsteht bei mehrlagigem Graphen ein systematischer Fehler. Die Aufspaltung der Valenz- und Leitungsbänder innerhalb der elektronischen Bandstruktur bei mehr als einer Monolage ermöglicht zusätzliche Übergänge zwischen den inneren und äußeren Wellenfunktionen von K nach K'. Die angepasste 2D Mode wird daher mit zunehmender Lagenzahl auch breiter (siehe Abb. 4.18 b)). Bei der Anpassung von mehrlagigem Graphen mittels Voigt wird die Halbwertsbreite der 2D Mode in der Regel gut wiedergespiegelt, die Intensität oder Fläche kann hingegen vom Spektrum stärker abweichen (beispielsweise bei asymmetrischer Peak-Form oder Peak-Aufspaltung). Für 1, 2 und 5 ML Graphen sind in Abb. 4.18 c) jeweils 2D Moden aus Raman-Maps dargestellt. Die Positionen der einzelnen Moden wurden am jeweiligen Mittelwert $\bar{\omega}_{2D}$ für die einzelnen Schichtdicken ausgerichtet und in ihrer Gesamtheit mit einer Voigt-Funktion angepasst. Die dehnungsinduzierte Verschiebung der 2D Mode wird über die Skala oberhalb jeder Anpassung wiedergegeben. Im Vergleich zu Abb. 4.18 b) zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Blauverschiebung als auch der Zunahme der Halbwertsbreite der 2D Mode bei steigender Schichtdicke. Die Modenform jedoch zeigt für Mehrlagenschichten hohe Abweichungen. Die charakteristischen Intensitätsverteilungen für eine Bernal-Stapelfolge (wie in Abb. 4.18 b)) sind nicht wiederzufinden. Infolgedessen ist eine Ableitung der Stapelfolge aus der 2D Modenform nicht möglich. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Stapelfolge ist eine Analyse akustischer Oberschwingungen im Bereich zwischen 1650 und 2300 $1/\text{cm}$ ^{157,158}. Derartige Oberschwingungen können jedoch in den Spektren nicht beobachtet werden, weshalb die tatsächliche Stapelfolge in den hergestellten Graphenschichten unbestimmt bleibt.

Abb. 4.19 a) zeigt die Halbwertsbreite der Voigt-Funktion über dem inversen $I(D)/I(G)$ -Verhältnis. Die Halbwertsbreite skaliert nicht mit Ladungsträgerkonzentration, ist daher nur sensitiv für Dehnung und Lagenzahl. Biaxiale Dehnung besitzt keinen Einfluss auf die Abhängigkeiten in Abb. 4.18 a), da sich weder die Halbwertsbreite der 2D Mode, noch $I(D)$ oder $I(G)$ dadurch ändern. Proben mit diesem Verspannungstyp äußern sich durch eine konstante Halbwertsbreite unabhängig vom $I(G)/I(D)$ -Verhältnis (auch bei variierender Defektkonzentration und Fermi-Niveau, siehe 1, 2 und 5 ML). Uniaxiale Dehnung führt zu einer Verbreiterung der angepassten 2D Mode durch die Aufspaltung in $2D^+$ und $2D^-$ sowie G^+ und G^- . Das Deformationspotenzial für beide Moden skaliert im Verhältnis

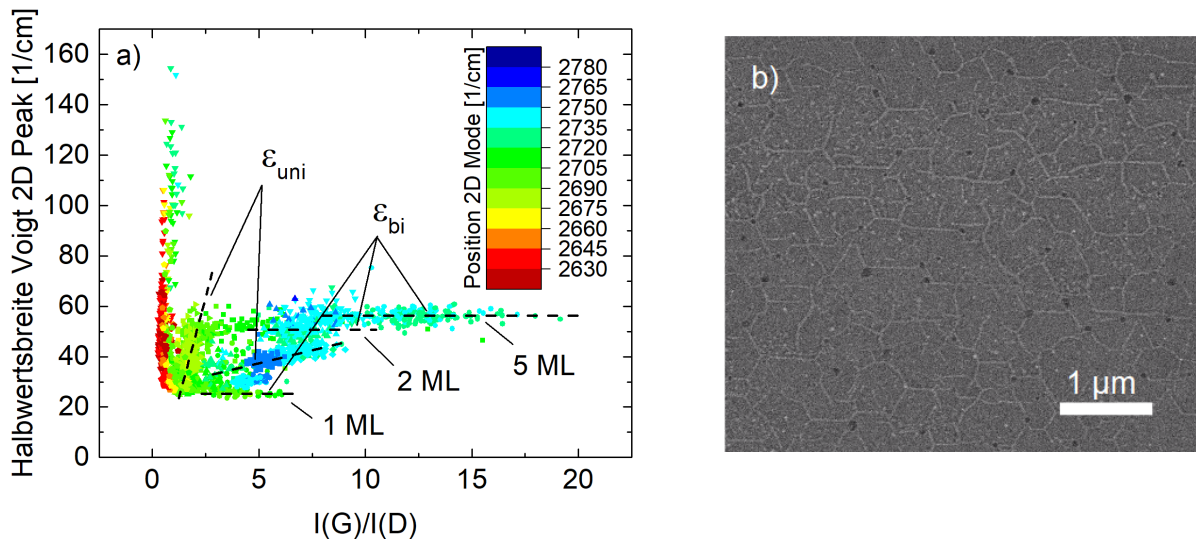


Abb. 4.19 a) Abhängigkeit der Halbwertsbreite der 2D Mode in einem großen $I(\text{G})/I(\text{D})$ Bereich als Funktion der Graphendicke und dem Verspannungstyp. Defektreiches, hochverspanntes Graphen befindet sich bei $I(\text{G})/I(\text{D}) \approx 0$. b) REM-Aufnahme einer Graphenprobe mit der Dicke von 2,6 ML. Durch partielle Delamination entstehen Falten beim Abbau der Druckspannung dickerer Graphenschichten.

$\Delta\omega_{2\text{D}}/\Delta\omega_{\text{G}}$ von 1,8 bis 3. Die Aufspaltung (d.h. Zunahme der Halbwertsbreite, Abnahme der Intensität) der G Mode findet somit in geringerem Maße als im Fall der 2D Mode statt. Dies resultiert bei zunehmend uniaxialer Verspannung in einer Vergrößerung des Anstiegs der Halbwertsbreite in Abhängigkeit des $I(\text{G})/I(\text{D})$ -Verhältnisses gegenüber biaxial verspanntem Graphen.

Die Analyse dieses Diagramms hilft zu verstehen, warum die Halbwertsbreite der 2D Mode von epitaktischem Graphen auf Siliziumkarbid typischerweise $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ beträgt^{127,159} anstatt $\sim 28 \text{ cm}^{-1}$, wie auf SiO_2 ^{127,160}. Auf SiC wächst Graphen folglich tendenziell uniaxial verspannt, was zu einer Aufspaltung vorrangig der 2D Mode, Zunahme der Halbwertsbreite und zu der häufig beobachtbaren leichten Asymmetrie führt. Als Ursache kommt hier das Wachstum über die Substratstufen hinweg in Betracht. Die kristallografische Fehlanpassung, die beim Überschreiten der Stufe entsteht, führt zu uniaxialen Spannungen (und quasi-entkoppeltem Graphen), die dann in die Terrassen hinein relaxieren. Da die Terrassen zudem in jedweder Orientierung auf der Oberfläche entstehen können (insbesondere beim „Bunching“ oder Bündeln), kann auch die uniaxiale Dehnung in jeder Orientierung auftreten, unabhängig von den am Beispiel diskutierten (10) und (11) Richtungen. Derartige Verbreiterungen oder Teilaufspaltungen können somit

neben dem Fermi-Niveau Punkte von Datenwolken erklären, die zwischen Monolage und Bilage liegen (siehe Abb. 4.18 a).

In mehrlagigem Graphen relaxieren Verspannungen innerhalb von 5 bis 6 ML¹³¹, wodurch es bedingt durch die hohe Differenz in den Ausdehnungskoeffizienten zu hoher Druckverspannung und zu partieller Delamination der obersten Schichten kommt. Dieser Effekt ist bereits bei 2 bis 3 ML nachweisbar und in Abb. 4.19 b) zu sehen. Dies verursacht insbesondere bei der 2D Mode eine integrale Verbreiterung aufgrund des Spannungsgradienten (entlang der Oberflächennormalen) und der Dehnungsänderung durch Faltenwurf innerhalb einer Schicht. Die Delamination von Mehrlagenschichten ist für die weiteren Untersuchungen in den Kapiteln 6 (Strukturierung), 7 und 8 (elektrische Bauelemente) relevant. Abschließend lässt sich festhalten, dass die Schichtdickenbestimmung auf Basis des Raman-Spektrums eine hohe Unsicherheit aufweist und daher mit anderen Methoden gestützt werden sollte.

Zusammenfassung

In Kapitel 4 wurde das epitaktisch hergestellte Graphen detailliert mit der Raman-Spektroskopie untersucht. Die Existenz der Pufferschicht manifestiert sich durch die Abwesenheit der A_{1g} -Phononen im Raman-Spektrum und hohe Halbwertsbreite der G Mode. Anschließendes Graphenwachstum führt zu signifikanter Reduktion der Halbwertsbreite. Eine Aussage über die Schichtqualität anhand der D Mode ist durch mangelnde Zuordenbarkeit zu einzelnen Schichten nur bei monolagigem Graphen möglich.

Zur vollständigen Charakterisierung von Graphenschichten in Bezug auf Verspannung, Lage des Fermi-Niveaus, Qualität und Adsorbate ist Raman-Mapping zwingend notwendig. Dehnung im Graphen führt zu einer rotverschobenen und aufgespaltenen G Mode und damit zu Asymmetrie bei der Anpassung mit der Fano-Funktion. Dehnung allein kann Asymmetrie für den untersuchten Probensatz jedoch nicht erklären. Eine Untersuchung in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration zeigte ebenfalls Einfluss auf Asymmetrie der G Mode. Über die Lage von E_F werden dabei zwei unterschiedliche Anregungen gesteuert. Zum einen die dem Graphen inhärenten Exzitonen mit Energien

$E \approx \hbar\omega_G$. Zum anderen trägt noch ein weiterer Effekt zur Asymmetrie im Graphen bei – die Wechselwirkung zwischen Graphen und chemisorbiertem Adsorbat über sp^3 -Defekte. In Summe bilden diese Einflussfaktoren den Fehler, der aus der Ableitung von beispielsweise Verspannung, Ladungsträgerkonzentration oder Kristallitgröße aus den Raman-Intensitäten der G Mode hervorgeht. Die Klassifizierung von Schichtdicken mittels Halbwertsbreite der 2D Mode ist schwierig, da sich hier der Einfluss der Dehnung stark niederschlägt. Obwohl das Fermi-Niveau die 2D Mode nur wenig beeinflusst, kann eine Blauverschiebung in der G Mode zu einer Unterschätzung der Schichtdicke in Verbindung mit höherer Dehnung führen. Eine Aussage für mehrlagige Graphenschichten ist daher erst in Kombination mit Photoelektronenspektroskopie oder einer anderen Untersuchungsmethode gesichert. Die Bestimmung der Stapelfolge der hergestellten mehrlagigen Graphenschichten war anhand der Raman-Spektroskopie nicht möglich.

5 Infrarotspektroskopie an Graphen

Im vorhergehenden Kapitel wurde erläutert, dass resonante Übergänge im Graphen (speziell im K-Punkt) eine wichtige Rolle spielen. Durch die fehlende Bandlücke sind derartige Übergänge in einem sehr großen Wellenlängenbereich möglich, wie auch im mittleren Infrarot zwischen 25 und 500 meV (2,5 ... 25 μm). Dieser Energiebereich ist insofern attraktiv, als dass er eine direkte Beobachtung der optischen Eigenschaften des Graphens in der Nähe der Fermi-Kante erlaubt. Die Infrarot-(Absorptions-)Spektroskopie ist eine komplementäre Messmethode zur Raman-Spektroskopie, die durch die niedrigere Energie der eingestrahlten Photonen die Gitterschwingungen resonant anregen kann. Die Aktivität einer Schwingungsmode im Infrarot ist ähnlich der Raman-Spektroskopie durch eine Änderung des Dipolmoments der Form¹⁶¹

$$\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{q}_{vib}} = q_{el} \frac{\partial \mathbf{d}}{\partial \mathbf{q}_{vib}} \neq 0 \quad (5.1)$$

gegeben, die das Vorhandensein eines elektrischen Dipols im Kristallgitter voraussetzt. Graphen als homonukleares Material besitzt keinen Dipol und tritt folglich auch nicht in Form von Phononen im Infrarotspektrum in Erscheinung. Die Anwesenheit des Graphens ändert jedoch die optischen Eigenschaften des SiCs und erlaubt so indirekt die Messung dessen Einflusses auf das Substrat.

Die folgende Untersuchung fokussiert sich auf die Anregbarkeit von Intraband- sowie Interbandübergängen, die Wechselwirkungen zwischen Graphen und dem Substrat sowie deren Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften im Bereich von 400 ... 4000 cm^{-1} .

5.1 Reflektivität und Schichtdickenabhängigkeit

Die optische Absorption im Graphen wird durch die Inter- und Intrabandübergänge und somit über das Fermi-Niveau bestimmt und beschrieben durch die optische Leitfähigkeit $\sigma(\Omega) = \sigma_{\text{inter}}(\Omega) + \sigma_{\text{intra}}(\Omega)$ mit der Kreisfrequenz Ω . Die Interbandleitfähigkeit ist definiert über die Drude-Theorie als¹⁶²

$$\sigma_{inter}(\Omega) = i \frac{q_{el}^2 \Omega}{\pi} \int_{E_G}^{\infty} \left(\frac{1 + \frac{E_G^2}{E^2}}{4E^2 - \hbar\Omega + i\Gamma_{inter}} [f(E - E_F) - f(-E - E_F)] \right) dE \quad (5.2)$$

mit der Fermi-Verteilung $f(E)$, der Bandlücke E_G und der Verbreiterung Γ_{inter} . Die Öffnung einer Bandlücke im Graphen durch Bilagenwachstum oder uniaxialer Verspannung wird bei der Infrarotspektroskopie nur durch Symmetriebrechung (z.B. durch Anlegen eines vertikalen elektrischen Feldes^{163,164}) in Form einer Resonanz bei etwa 1600 cm^{-1} sichtbar. Da in den eigenen experimentellen Daten dieses Verhalten nicht beobachtet werden kann, wird die Bandlücke mit $E_G = 0 \text{ eV}$ modelliert. Γ_{inter} liegt typischerweise in der Größenordnung $k_B T$, ist jedoch auch abhängig von der Defektkonzentration im Graphen¹⁶⁵. Zur besseren Vergleichbarkeit wird $\Gamma_{inter} = 10 \text{ meV}$ gewählt^{162,46}. Die Intrabandleitfähigkeit ermittelt sich aus

$$\sigma_{intra}(\Omega) = i \frac{q_{el}^2}{\pi \hbar^2} \int_{\Omega + \frac{i}{\tau}}^{\infty} \left(1 + \frac{E_G^2}{E^2} \right) [f(E - E_F) + f(E + E_F)] dE \quad (5.3)$$

mit der Streuzeit τ , welche als isotrop angenommen wird. Für hohe Wellenzahlen konvergiert die optische Leitfähigkeit des Graphens gegen die Grundleitfähigkeit $\sigma_0 = 2e^2/h$. Die Abb. 5.1 a) und b) zeigen jeweils den Realteil der optischen Leitfähigkeit für eine Variation des Fermi-Niveaus und der Streuzeit. Die Inter- sowohl als auch die Intrabandübergänge sind stark vom Fermi-Niveau abhängig. Die Wahrscheinlichkeit für Intrabandübergänge nimmt bei niedrigen Wellenzahlen mit steigender Zustandsdichte proportional zu E_F zu. Für höhere Wellenzahlen nimmt aufgrund der Impulserhaltung die Wahrscheinlichkeit ab, da der Impulsübertrag auf das Elektron kleiner wird und damit kein resonanter Übergang mehr angeregt werden kann¹⁶⁶. Die Interbandübergänge weisen eine Schwellencharakteristik auf und verschieben zu höheren Wellenzahlen mit steigendem Fermi-Niveau bedingt durch das Pauli-Verbot. Eine Änderung der Streuzeit τ verhält sich qualitativ ähnlich zur Änderung von E_F . Der Grund für die Ähnlichkeit liegt in der Kopplung von τ mit dem Fermi-Niveau. Es folgt im Limes $\Omega \rightarrow 0$ ¹⁶⁷

$$E_F \tau = \sigma_{el} \frac{\pi \hbar^2}{q_{el}^2}, \quad (5.4)$$

mit $\sigma_{el} = \sigma(\omega \rightarrow 0)$ als Vielfaches des Leitfähigkeitsquants q_{el}^2/h . Die Streuzeit setzt sich aus

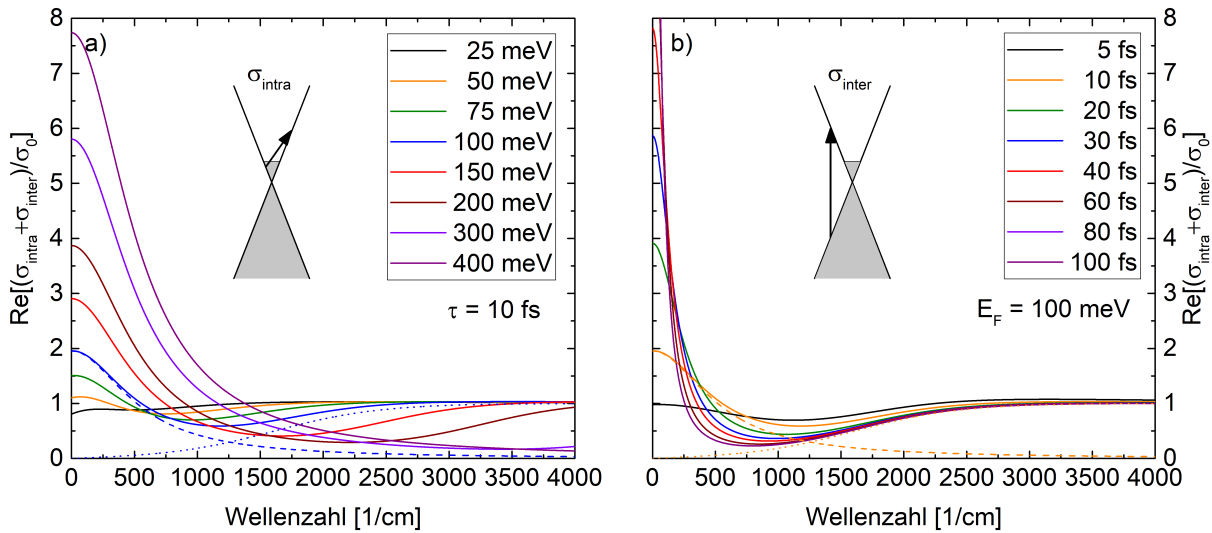


Abb. 5.1 a) Realteil der optischen Leitfähigkeit des Graphens in Abhängigkeit des Fermi-Niveaus für eine Streuzeit von $\tau = 10$ fs ($T = 300$ K, $\Gamma_{\text{inter}} = 10$ meV, $E_G = 0$). b) Realteil der optischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Streuzeit für $E_F = 100$ meV. Die Summe aus Intraband- (gestrichelt) und Interbandanteil (gepunktet) ist in a) für $E_F = 100$ meV und in b) für $\tau = 10$ fs dargestellt.

Beiträgen unterschiedlicher Herkunft nach der Matthiessen'schen Regel¹⁶⁸

$$\tau = \left(\sum_i \frac{1}{\tau_i} \right)^{-1}, \quad (5.5)$$

zusammen. Die einzelnen Beiträge i resultieren dabei aus möglichen Kopplungen mit beispielsweise Phononen, Elektronen, Defekten oder Fremdatomen. Eine Erhöhung des Fermi-Niveaus führt mit Gleichung (5.4) zu einer Reduktion der Streuzeit durch den zunehmenden Einfluss der Coulomb-Wechselwirkung ($\sigma_{\text{el}} \approx \text{konst.}$). Auf Basis der optischen Leitfähigkeit des Graphens kann die Reflektivität des Materialsystems bestehend aus SiC/Graphen/Luft analysiert werden. Unter Vernachlässigung von Rückseitenreflexion und unter Annahme isotroper Schicht- und Substrateigenschaften bestimmt sich die Reflektivität zu⁴⁶

$$R = \frac{\left| \frac{\sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_0}}{\xi} + \frac{\sqrt{\epsilon_1}}{c} n \sigma(\Omega) \cos(\Phi) - \epsilon_1 \epsilon_0 \right|^2}{\left| \frac{\sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_0}}{\xi} + \frac{\sqrt{\epsilon_1}}{c} n \sigma(\Omega) \cos(\Phi) + \epsilon_1 \epsilon_0 \right|^2}, \quad \xi = \frac{\sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2} \sin(\Phi) \right)^2}}{\cos(\Phi)}, \quad (5.6)$$

mit $\epsilon_1 \approx 1$ als Permittivität von Luft, ϵ_2 von Siliziumkarbid, den jeweiligen Brechungsindizes n_1 und n_2 sowie der Lagenzahl n . Φ beschreibt den Einfallswinkel des infraroten Lichts. Die Eindringtiefe im Bereich des Reststrahlenbands beträgt nur wenige 10 bis 100 nm und ist

damit viel kleiner als die Wellenlänge des Lichts. Dadurch kommt es zur Ausbildung einer elektromagnetischen Welle $E_i = E_0 e^{i(k_x x \pm k_z z)}$ mit Wellenvektor (siehe Abb. 5.2 a))¹⁶⁹

$$k_{x, SPhP} = \frac{2\pi}{\lambda_p} = \frac{\Omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\epsilon_2 + 1}}. \quad (5.7)$$

In z-Richtung entsteht ein evaneszenter Anteil mit der Dämpfung k_z ¹⁷⁰

$$k_z^2 = k_{SPhP}^2 - \frac{\Omega^2}{c^2} \epsilon_i, \quad (5.8)$$

wobei $i = \{1, 2\}$ die Dispersion für jeweils Luft oder SiC beschreibt. Die evaneszente Welle regt ein Oberflächenphonon-Polariton k_{SPhP} an, welches zwischen dem TO und LO liegt und zur Reflektivität im Reststrahlenband beiträgt. Die transversal ($797,7 \text{ cm}^{-1}$) und longitudinal optischen Phononen ($970,7 \text{ cm}^{-1}$) des SiC sind gemäß der generalisierten Lyddane-Sachs-Teller-Relation¹⁷¹ über die statische ($\epsilon_{2,0} = 9,7^{172}$) und dynamische ($\epsilon_{2,\infty} = 6,5^{172}$) Dielektrizitätskonstante $\Omega_{LO}/\Omega_{TO} = \sqrt{\epsilon_{2,0}/\epsilon_{2,\infty}}$ miteinander gekoppelt. Die dielektrische Funktion des (semi-isolierenden) SiCs setzt sich damit aus den Lorentz-Oszillatoren für LO und TO zusammen⁴⁶ (Vorzeichen von Ω_{TO} korrigiert):

$$\epsilon_2(\Omega) = \epsilon_{2,\infty} \frac{\Omega^2 - \Omega_{LO}^2 + i\Omega\Gamma_{LO}}{\Omega^2 - \Omega_{TO}^2 + i\Omega\Gamma_{TO}}. \quad (5.9)$$

Γ_{TO} und Γ_{LO} entsprechen den Halbwertsbreiten der beiden Phononen aus den Raman-Spektren des Referenzsubstrats. Mit Hilfe der Gleichungen (5.2), (5.3), (5.6) und (5.9) folgen die Reflektivitäten von SiC für s- und p-Polarisation gemäß¹⁷¹

$$R_{SiC,s}(\Omega) = \left| \frac{\cos(\Phi) - \sqrt{\epsilon_{2,s} - \sin^2(\Phi)}}{\cos(\Phi) + \sqrt{\epsilon_{2,s} - \sin^2(\Phi)}} \right|^2, \quad (5.10)$$

$$R_{SiC,p}(\Omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_{2,s}\epsilon_{2,p}} \cos(\Phi) - \sqrt{\epsilon_{2,p} - \sin^2(\Phi)}}{\sqrt{\epsilon_{2,s}\epsilon_{2,p}} \cos(\Phi) + \sqrt{\epsilon_{2,p} - \sin^2(\Phi)}} \right|^2.$$

Sie sind jeweils in Abb. 5.2 a) und b) dargestellt. Im Bereich des TO und LO zeigt sich das breite Reststrahlenband des SiC. Das LO selbst ist im infraroten Wellenlängenbereich nicht aktiv¹⁷³. Es kann jedoch in Verbindung von Kombinationsschwingungen von zwei oder mehr Phononen in Erscheinung treten (z.B. 2TO+LO, siehe Abb. 5.3 b)), da hier das notwendige Dipolmoment vorhanden ist. Das Reststrahlenband wird folglich lediglich aus dem TO Phonon und dem SPhP gebildet und tritt sowohl für s- als auch p-Polarisation in Erscheinung. Bei zunehmender Lagenzahl n des Graphens steigt in s-Polarisation die Reflektivität durch die erhöhte optische Leitfähigkeit des Graphens vor und nach dem

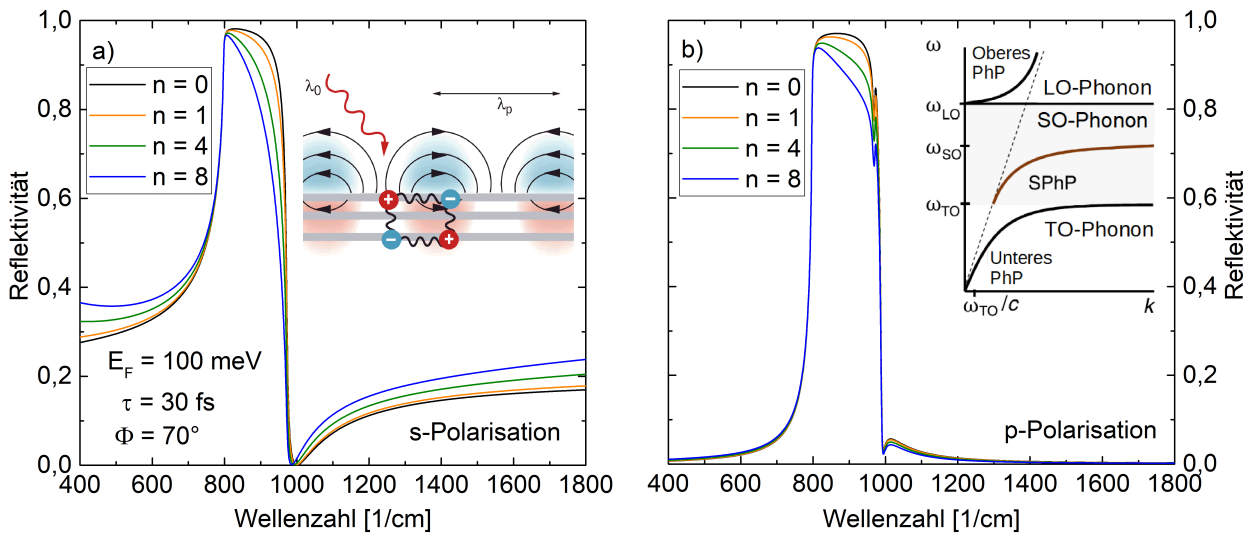


Abb. 5.2 Übersicht der Reflektivitäten im Bereich um das Reststrahlenband des Siliziumkarbids für a) senkrechte ($E \perp c$ -Achse) und b) parallele Polarisation ($E \parallel c$ -Achse). Eine schematische Darstellung der Anregung eines Oberflächenphonon-Polaritons an der Halbleiter/Luft-Grenzschicht ist zusätzlich in a) gezeigt¹⁷⁴ sowie die Phonon-Polariton-Dispersion in b)¹⁷⁴.

Reststrahlenband. Das SPhP wird im Gegensatz dazu umso mehr gedämpft, je dicker das Graphen ist. In p-Polarisation ist für zunehmende Graphendicke ebenso eine starke Dämpfung des SPhP erkennbar. Der Einfallswinkel beträgt für die Simulation als auch das Experiment $\Phi = 70^\circ$, da hier die Änderung der Reflektivität im Vergleich von SiC vor und Graphen/SiC nach dem Wachstum am größten ist. Φ liegt damit sehr nahe am Brewster-Winkel des SiCs ($68,5^\circ$), weshalb kein Reflektivitätsanstieg für niedrige und hohe Wellenzahlen in p-Polarisation beobachtet werden kann. Die Abhängigkeit der Reflektivität vom Fermi-Niveau ist qualitativ ähnlich zur Lagenzahl, jedoch deutlich schwächer ausgeprägt. Die Messung der Infrarotspektren wurde an einem Sentech SE 900 FT-IR Spektrometer im Wellenlängenbereich des mittleren Infrarots von $2,5 \dots 25 \mu\text{m}$ durchgeführt, welches eine winkelabhängige Analyse der Reflektivität und Transmittivität der integralen Probenoberfläche erlaubt. Zur Eliminierung der Einflüsse des Messraums durch angeregte Schwingungsmoden der Luftmoleküle, werden die gemessenen Reflexionsspektren auf einen Goldspiegel, die Transmissionsspektren auf ein Referenzspektrum ohne Probe normiert. Das so erhaltene Reflexionsspektrum der Substratreferenz zeigt Abb. 5.3 a) in Kombination mit dem Transmissionsspektrum der gleichen Probe. Das Transmissionsspektrum verhält sich dabei wie ein negiertes Reflexionsspektrum. Beide Spektren weisen einige Besonderheiten auf, die von der

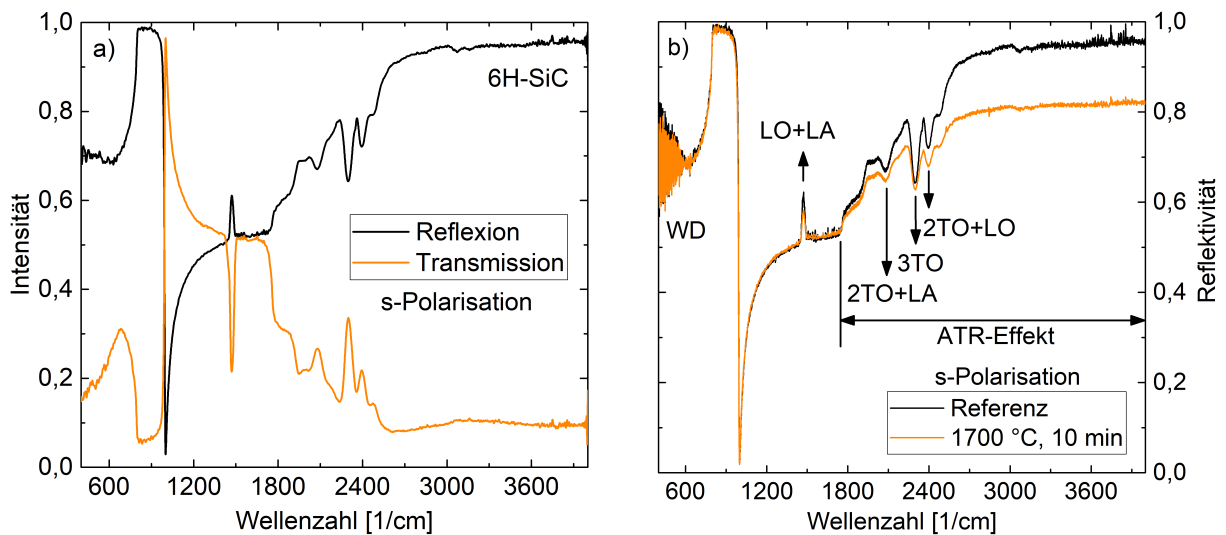


Abb. 5.3 a) Kombiniertes Spektrum aus Reflexion und Transmission von semi-isolierendem 6H Siliziumkarbid. b) Vergleich der Reflektivitäten zwischen einer gewachsenen Graphenprobe und dem Referenzsubstrat. Fabry-Perot-Oszillationen bilden die Waferdicke (WD) bei niedrigen Wellenzahlen ab. Mehrfachreflexion innerhalb des SiCs (ATR-Effekt) ist oberhalb 1800 cm^{-1} zu beobachten und wird durch das Drei-Phonon-Band überlagert.

Simulation abweichen. Dies ist zum einen das Auftreten des LA+LO Phonons bei 1472 cm^{-1} (Vergleich zu Abb. 5.3 b)), zum anderen ein Anstieg der Reflektivität und begleitend eine Reduktion der Transmittivität ab 1750 cm^{-1} . Das Spektrum oberhalb des Reststrahlenbandes ist gekennzeichnet durch zunehmende Eindringtiefe der Infrarotstrahlung in den Kristall. Ab 1750 cm^{-1} ist die Eindringtiefe größer als die doppelte Waferdicke. An der CMP-polierten Rückseite kommt es durch Totalreflexion zu einer Erhöhung der Reflektivität und damit zu einer Abnahme der Transmittivität. Die mehrfache (gedämpfte) Totalreflexion (ATR) an den Oberflächen des Substrats führt zusätzlich zur Anregung und Verstärkung des Drei-Phonon-Bands in Form des 2TO+LA, 3TO und 2TO+LO Phonons. Nach Wachstum des Graphens zeigen sich die größten Änderungen im Spektrum an der Dämpfung des LO+LA Phonons sowie an dem gedämpften Reflektivitätsanstieg bei hohen Wellenzahlen. Der zu erwartende Abfall im Reststrahlenband durch Schichtdicken größer eine Monolage tritt hier nicht in Erscheinung. Auch für einen größeren Temperaturbereich des Graphenwachstums ist im Reflexionsspektrum verschiedener Proben in Abb. 5.4 keine zu erwartende Dämpfung des LOs nachweisbar, weder für s- noch für p-Polarisation. Lediglich die Dämpfung des LO+LA zeigt eine Änderung der Schichtdicke an. An dieser Stelle wird ein genauerer Blick auf das

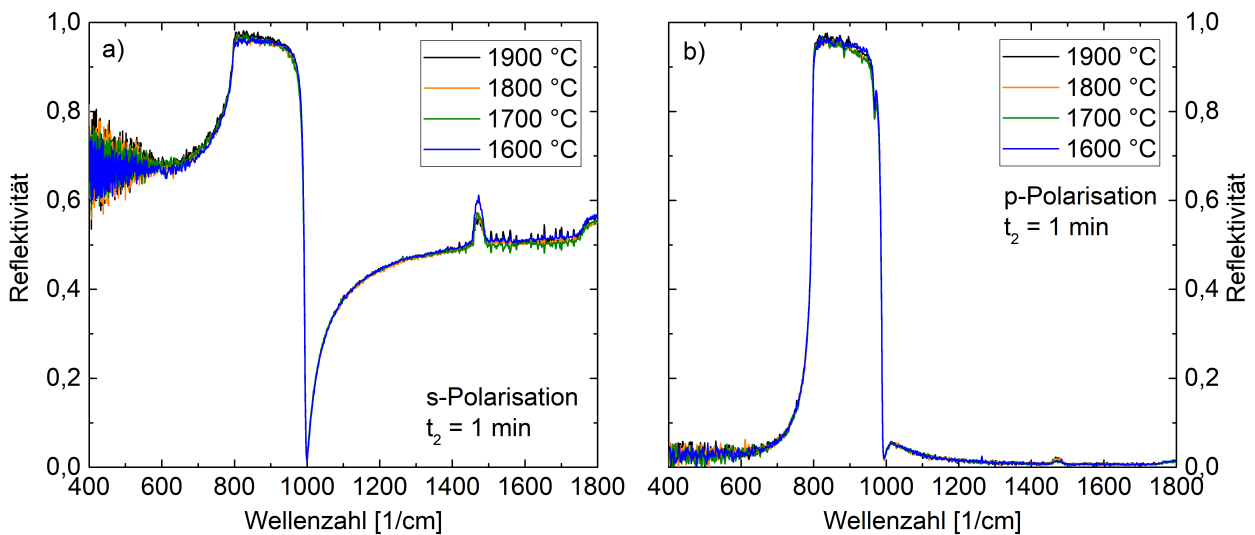


Abb. 5.4 a) Reflektivitätsspektrum von Graphenproben in s-Polarisation mit unterschiedlichen Wachstumstemperaturen T_2 von 1600 °C bis 1900 °C. b) Reflektivitätsspektrum von Graphenproben in p-Polarisation für den gleichen Temperaturbereich.

Reststrahlenband notwendig.

5.2 Grapheninduzierte Oberflächenplasmonen

Mit der Bildung von Graphen auf SiC ändert sich nicht nur das Materialsystem, sondern auch die Oberflächenmorphologie. Die terrassierte Oberfläche kann als Gitter betrachtet werden, wodurch wiederum das SPhP beeinflusst wird. Niedrige Stufenhöhen üben jedoch nur geringen Einfluss auf das Reststrahlenband aus¹⁷⁵ und werden daher vernachlässigt. Für kleine Änderungen des SPhP insbesondere im Bereich des Minimums bei 1000 cm^{-1} ist es sinnvoll mit dem Divisionsspektrum R/R_{SiC} zu arbeiten, mit R_{SiC} als Reflektivität des reinen SiC Substrats. Für s- und p-Polarisation sind die Divisionsspektren für verschiedene Lagenzahlen in Abb. 5.5 zu sehen. In s-Polarisation bildet sich eine starke Fano-artige Resonanz am oberen Ende des Reststrahlenbands, deren Intensität mit der Lagenzahl zunimmt. Für kleinere und größere Wellenzahlen ist eine Zunahme der Reflektivität analog zu Abb. 5.2 a) zu beobachten. Das Divisionsspektrum in p-Polarisation weist ebenfalls eine Resonanz auf. Sie ist jedoch deutlich schwächer ausgeprägt und besitzt einen polynomischen Untergrund, dessen Krümmung mit der Lagenzahl steigt. Beide Resonanzen sind die sichtbare Änderung der Reflektivität, hervorgerufen durch die

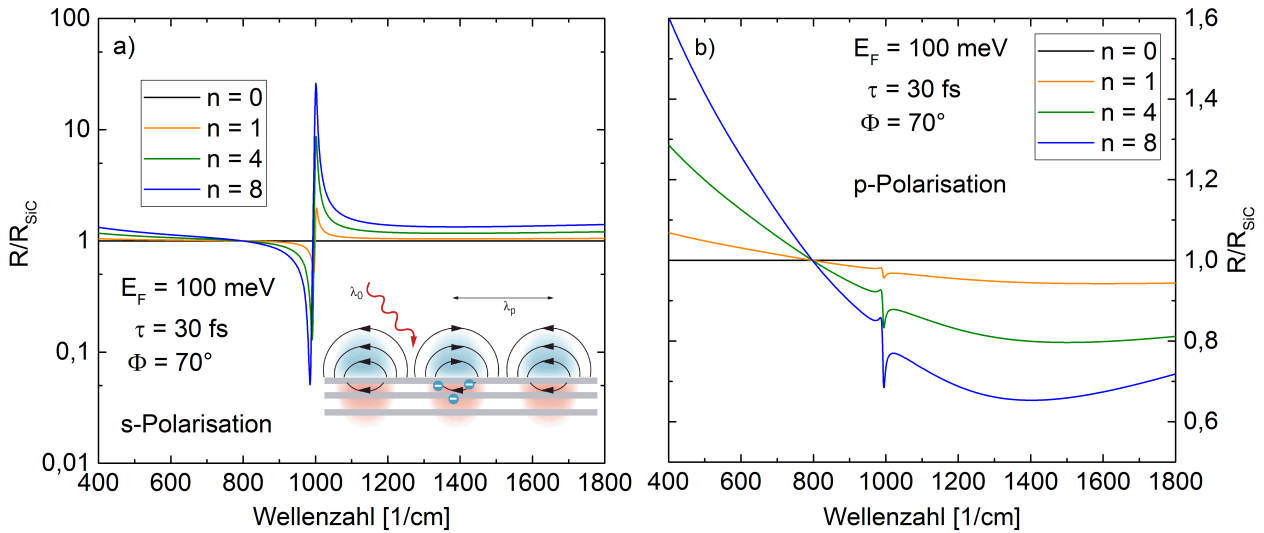


Abb. 5.5 Simulierte Divisionsspektren und Einfluss des Oberflächenplasmon-Polaritons (Darstellung der Anregung in a)) für unterschiedliche Lagenzahlen im Bereich des Reststrahlenbands für a) s- (logarithmisch) und b) p-Polarisation (linear).

Ausbildung eines Oberflächenplasmon-Polaritons (SPP) im Graphen⁴⁶ (siehe Darstellung zur Anregung in Abb. 5.5 a)). Der Wellenvektor des SPPs ist gegeben durch¹⁷⁶

$$k_x = i(\epsilon_G + 1)\epsilon_0 \frac{\Omega}{4\pi\sigma(\Omega)}, \quad (5.11)$$

mit ϵ_G als relative Permittivität des Graphens. Das SPP hängt somit direkt von der optischen Leitfähigkeit ab. Über die Gleichungen (5.2), (5.3) und (5.11) folgt die Dispersionsrelation des SPPs für freistehendes Graphen mit

$$k_x = \frac{\hbar^2}{4q_{el}^2 E_F} (\epsilon_G + 1) \epsilon_0 \Omega \left(\Omega + \frac{i}{\tau} \right). \quad (5.12)$$

Auf polaren Substraten wie SiC koppelt das SPP des Graphens mit dem SPhP. Dadurch kommt es zu einer Aufspaltung der Dispersionsrelation des Plasmons bei der Frequenz des Phonon-Polaritons in einen oberen¹⁷⁷

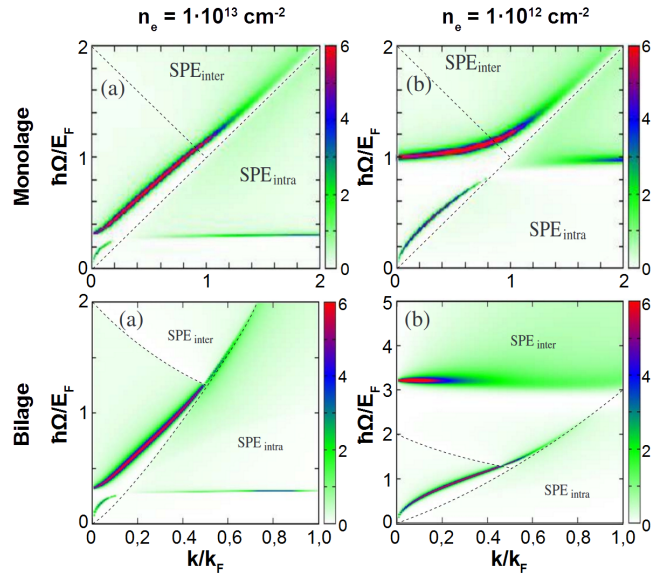
$$\Omega^+(k_x) = \Omega_{SPhP} + 2 \frac{\epsilon_{2,\infty} \left(\frac{1}{\epsilon_{2,\infty} + 1} - \frac{1}{\epsilon_{2,0} + 1} \right) e^{-2kd_{G-SiC}}}{\Omega_{SPhP}} \left(\frac{q_{el}^2 E_F k_x}{\epsilon_{2,\infty}} \right)^2 \quad (5.13)$$

und einen unteren Zweig (siehe Abb. 5.6)

$$\Omega^-(k_x) = 2 \left(1 - \epsilon_{2,\infty} \left(\frac{1}{\epsilon_{2,\infty} + 1} - \frac{1}{\epsilon_{2,0} + 1} \right) e^{-2kd_{G-SiC}} \right) \frac{q_{el}^2 E_F k_x}{\epsilon_{2,\infty}}, \quad (5.14)$$

mit d_{G-SiC} als Abstand zwischen Graphen und Substrat / Pufferschicht. Der

Abb. 5.6 Dispersionsrelationen des SPP von Graphen für ein und zwei Monolagen sowie den Ladungsträgerkonzentrationen a) $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ und b) $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Bereiche für Intra- und Interbandanregungen sind mit $\text{SPE}_{\text{intra,inter}}$ gekennzeichnet¹⁷⁷.



phononenähnliche Zweig Ω^- überlagert damit das SPhP und lässt sich aufgrund der sehr hohen Reflektivität im Reststrahlenband im (Divisions-) Spektrum nur schwer untersuchen. Der Vergleich zwischen den Simulationen und den experimentellen Daten in Abb. 5.7 zeigt mehrere Abweichungen vom erwarteten Verhalten. Die Divisionsspektren für s-Polarisation von Temperaturen $T_2 = 1600 \text{ °C}$ bis 1900 °C weisen in weiten Teilen einen Wert nahe eins

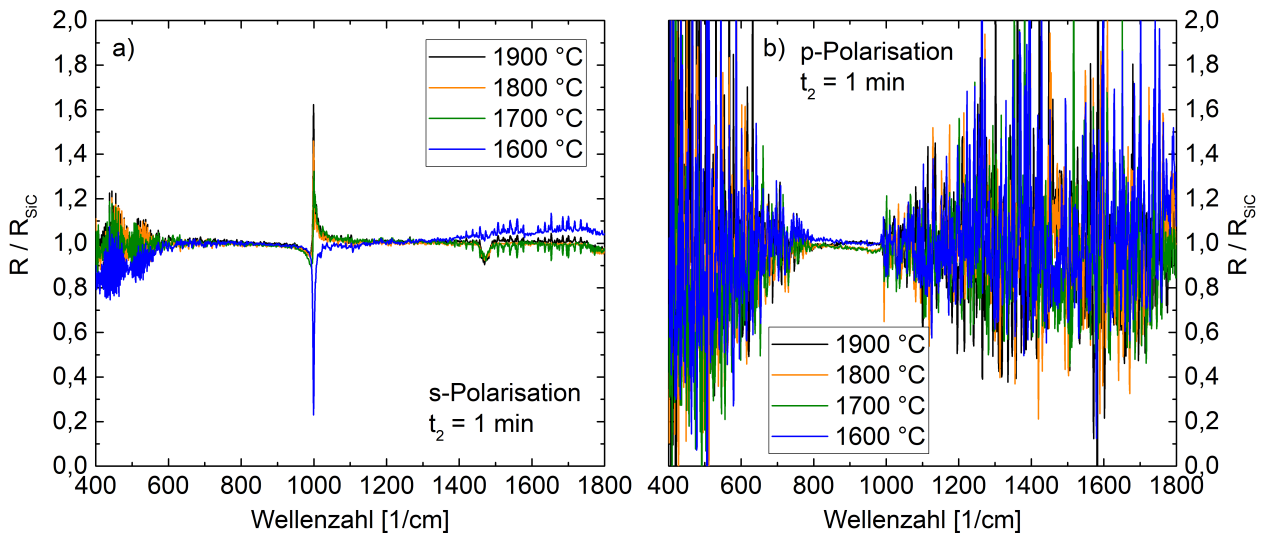


Abb. 5.7 Experimentelle Divisionsspektren in a) s- und b) p-Polarisation und 70° Einfallswinkel. Eine Schwebung bei kleinen Wellenzahlen tritt unter s-Polarisation aufgrund der Differenzen der Waferdicken von Proben und Substrat auf. Die symmetrische Häufung von Resonanzen um 1600 cm^{-1} wird durch gasförmiges Wasser im Messraum verursacht. Bedingt durch den hohen Einfallswinkel ist ein Einfluss des Brewster-Winkels denkbar.

auf und sind damit quasi identisch zur Substratreferenz, eine generelle Erhöhung der Reflektivität durch das Graphen zeigt sich nicht. Die Amplitude hingegen steigt zwar ab $T_2 = 1700\text{ °C}$, jedoch nicht in dem Maße wie von der Simulation beschrieben. In p-Polarisation sind die Diskrepanzen zur Simulation noch größer, da hier weder der Untergrund, noch die Resonanz in Erscheinung treten. Rückschlüsse auf die Schichtdicke können somit auf diese Weise nicht gezogen werden. Zur Analyse der Divisionsspektren wird infolgedessen ein neuer Ansatz zur Auswertung verwendet.

In der Nähe des LO Phonons ($\Omega \approx \Omega_{LO} = 970\text{ cm}^{-1}$) reduziert sich Gleichung (5.9) zu

$$\varepsilon_2(\Omega) = \varepsilon_{2,\infty} \frac{i\Omega\Gamma_{LO}}{\Omega^2 - \Omega_{TO}^2 + i\Omega\Gamma_{TO}}. \quad (5.15)$$

Die resultierende Reflektivität R_{SIC} für s-Polarisation nach Gleichung (5.10) ist in Abb. 5.8 b) (eingefügtes Diagramm) dargestellt. Die Abhängigkeit selbst ist Lorentz-förmig (siehe Anpassung im Diagramm). Der Vorzeichenwechsel des Realteils in Gleichung (5.15) verursacht den Peak um 0 cm^{-1} , der im ursprünglichen Reflektivitätsspektrum die Kante des Reststrahlenbands (RB) bildet. Auf Basis der Lorentz-Abhängigkeit des

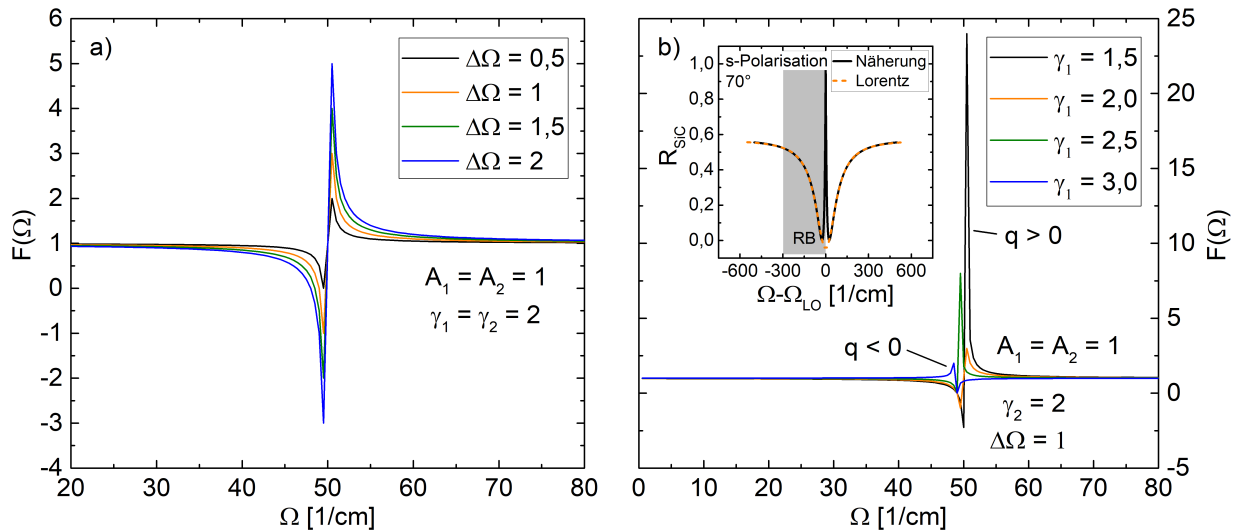


Abb. 5.8 Parameterabhängigkeiten der Fano-Resonanz abgeleitet aus der Division zweier Lorentz-Oszillatoren mit frei gewählter Resonanzwellenzahl von $\Omega = 50\text{ cm}^{-1}$. a) Die Amplitude ist abhängig von der Verschiebung der beiden Oszillatoren zueinander und damit nicht nur vom Verhältnis der Oszillatorstärken. b) Die Asymmetrie q wie auch die Amplitude der Fano-Resonanz wird maßgeblich von der Halbwertsbreite des Plasmons gesteuert. Eingefügtes Diagramm: Näherung des Reststrahlenbands in der Nähe von Ω_{LO} mittels Lorentz-Funktion als Basis der Herleitung der Fano-Abhängigkeit im Divisionsspektrum. RB: Bereich des Reststrahlenbands.

Realteils wird das Divisionsspektrum R/R_{SIC} an der hochenergetischen Flanke des Reststrahlenbands als Division zweier Lorentz-Oszillatoren in verallgemeinerter Form unter Vernachlässigung des Imaginärteils approximiert:

$$L_{1,2} = 2 \frac{A_{1,2}}{\pi} \frac{\gamma_{1,2}}{4(\Omega - \Omega_{1,2})^2 + \gamma_{1,2}^2}, \quad (5.16)$$

Wobei $A_{1,2}$ unterschiedliche Oszillatorstärken beschreiben, bedingt durch die Restrukturierung der Oberfläche während des Graphenwachstums. L_1 und L_2 stehen jeweils für das reduzierte Proben- und Referenzspektrum. Der Quotient der beiden Lorentz-Funktionen entspricht dabei der Änderung des SPhPs durch das SPP und lässt sich durch eine Fano-Resonanz ausdrücken:

$$F(\Omega) = \frac{L_1(\Omega)}{L_2(\Omega)} = A_F \frac{\left(\gamma_1 + \frac{2}{q}(\Omega - \Omega_1) \right)^2}{4(\Omega - \Omega_1)^2 + \gamma_1^2} + y_0. \quad (5.17)$$

Aus dem Koeffizientenvergleich folgen die Abhängigkeiten der Verschiebung $\Delta\Omega = \Omega_2 - \Omega_1$ der beiden Oszillatoren zueinander sowie das Verhältnis der Oszillatorstärken A_1/A_2 :

$$\Delta\Omega = -\frac{q}{2} \left(\gamma_1 - y_0 \frac{\gamma_1}{\frac{A_F}{q^2} + y_0} \right), \quad (5.18)$$

$$\frac{A_1}{A_2 \gamma_2} = \frac{1}{\gamma_1} \left(\frac{A_F}{q^2} + y_0 \right).$$

Die Halbwertsbreite γ_2 ist proportional zur inversen Streuzeit $1/\text{ct}$ und als eine Unbekannte anzusehen. Die Referenzprobe unterliegt im Messzeitraum mehrerer Monate bis Jahre Alterungseffekten der Oberfläche wie z.B. Adsorbatbeladung, die zu einer Änderung des SPhP und damit Abweichung von γ_2 führen können. Das Verhältnis der Oszillatorstärken ist daher zusätzlich auf γ_2 normiert. Die Konstante y_0 resultiert aus der Notwendigkeit für die Einhaltung der Randbedingung $L_1/L_2 = 1$ für $L_1 = L_2$, da die Fano-Funktion nicht auf eins normiert ist. Aus den Parametergleichungen (5.18) ist ersichtlich, dass die Intensität A_F der Fano-Resonanz sowohl durch die Verschiebung $\Delta\Omega$ als auch durch die Halbwertsbreite γ_1 beeinflusst wird. Eine Parametervariation der beiden Größen ist in Abb. 5.8 a) für $\Delta\Omega$ und b) für γ_1 gegenübergestellt. Bei gleicher Oszillatorstärke und gleicher Halbwertsbreite führt bereits eine kleine Verschiebung der Lage beider Oszillatoren zueinander zu einem deutlichen Anstieg der Intensität. In noch stärkerem Maße ist die Intensität von Halbwertsbreite γ_1 abhängig. Hier zeigt sich eine starke Zunahme der

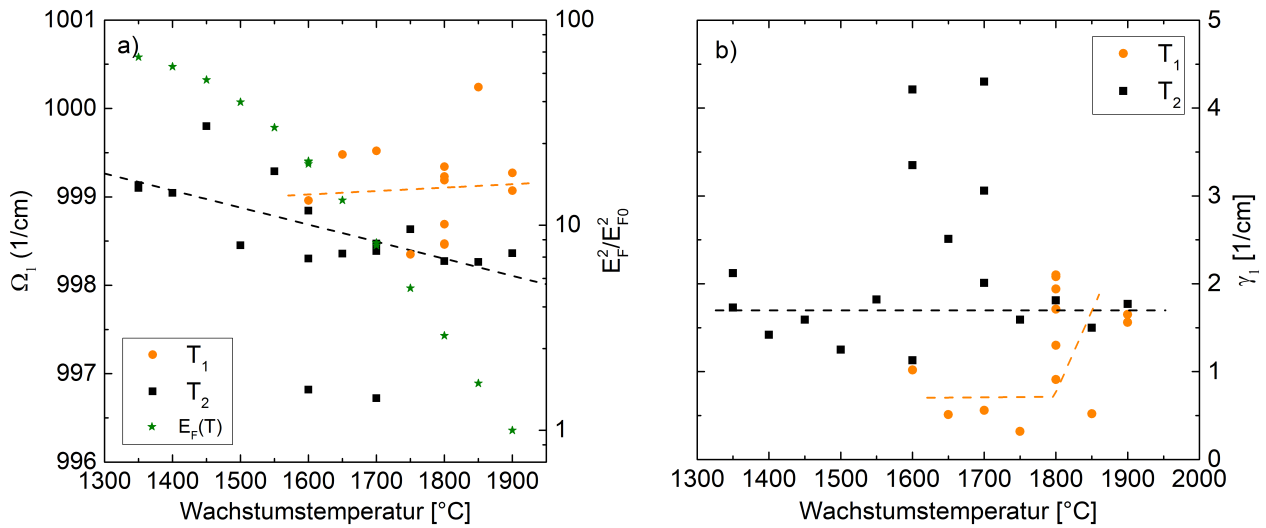


Abb. 5.9 a) Abhängigkeit der Wellenzahl des Oberflächenplasmons von den Wachstumstemperaturen T_1 und T_2 . b) Halbwertsbreite des Plasmons in Abhängigkeit der Temperaturen T_1 und T_2 . Beginnendes Graphenwachstum resultiert in einer Zunahme der Halbwertsbreite ab 1800 °C für T_1 .

Intensität für $\gamma_1 < \gamma_2$ sowie eine Umkehrung der Charakteristik der Resonanz für $\gamma_1/\gamma_2 > 1,25$ bedingt durch einen Vorzeichenwechsel von q . Auf Basis der Beobachtungen in den Messungen (das Nichtauftreten einer Charakteristik ähnlich $\gamma_2 = 3$) kann geschlossen werden, dass innerhalb des gewachsenen Probensatzes stets $\gamma_1/\gamma_2 < 1,5$ zutrifft. Aus der Anpassung der Messdaten mit Gleichung (5.17) folgt direkt die Lage des SPPs Ω_1 und dessen Halbwertsbreite γ_1 . Beide Parameter sind über der jeweiligen Wachstumstemperatur in Abb. 5.9 dargestellt. In a) zeigen sich für die zwei Wachstumsschritte unterschiedliche Tendenzen. Im Prozessschritt der Stufenformierung (orange) ist eine schwach steigende Abhängigkeit von der Temperatur T_1 ermittelbar, prozessbedingt jedoch mit einem großen Fehler behaftet. Die zu diesem Zeitpunkt stattfindende Oberflächenrekonstruktion und Bildung der Pufferschicht führt zu einer leichten Blauverschiebung des Reststrahlenbands bedingt durch die laterale Einschränkung des SPPs. Die Einschränkung des SPPs lässt sich auch in einer Änderung der Halbwertsbreite beobachten. Bei zunehmenden Temperaturen T_1 vergrößert sich γ_1 ausgehend von etwa $0,5 \text{ cm}^{-1}$ bis etwa 2 cm^{-1} (siehe Abb. 5.9 b)). Bei Einsetzen der Pufferschichtbildung sinkt die Lebensdauer des SPPs mit steigender Stufenkonzentration n_s nach $\tau \propto \lambda_p/n_s^{178}$ wodurch die Halbwertsbreite zunimmt¹⁷⁹. Im Vergleich zu den Raman-Daten in Abb. 4.6 zeigt sich zudem eine gute Übereinstimmung zur Wachstumstemperaturabhängigkeit der Intensität der 2D Mode des Graphens. Im

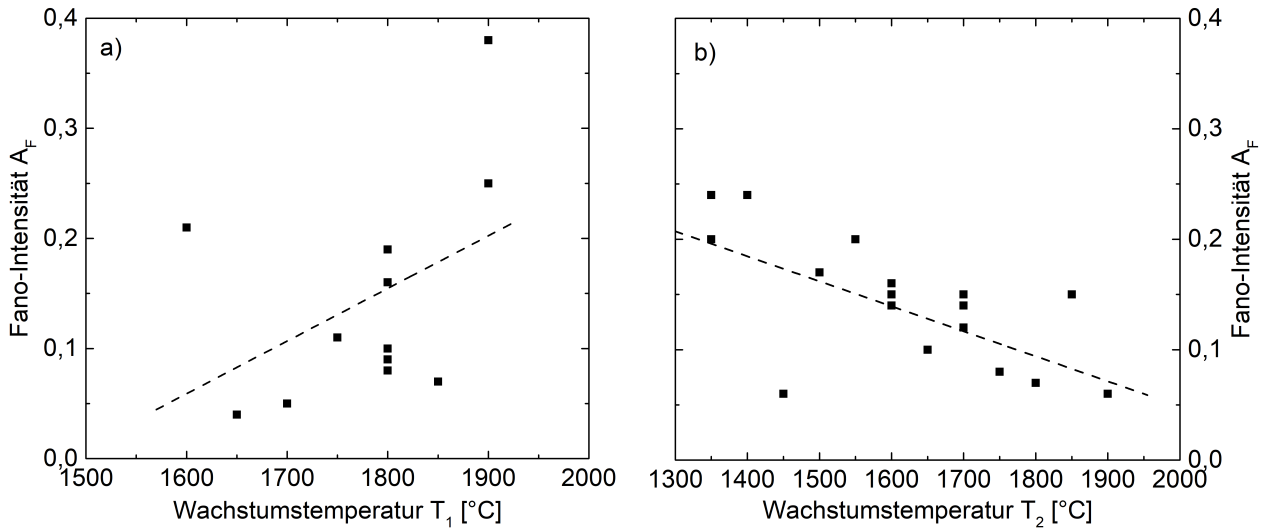


Abb. 5.10 Vergleich der Fano-Intensitäten für die Wachstumstemperaturen a) T_1 und b) T_2 . Wo im Stufenformierungsprozess in a) noch eine steigende Abhängigkeit der Intensität erkennbar ist, findet sich im darauf folgenden Graphenisierungsprozess eine abnehmende Abhängigkeit, was gemäß den Simulationen als eine Reduktion der Graphenschichtdicke zu interpretieren ist.

anschließenden Prozessschritt der Graphenisierung ist eine Absenkung der Resonanzwellenzahl mit steigender Temperatur T_2 zu erkennen, wohingegen die Halbwertsbreite (und damit die Streuzeit) mit $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ näherungsweise konstant bleibt. Ein konstantes γ_1 deutet auf eine stabile Oberflächenmorphologie hin. Die höheren Halbwertsbreiten zwischen 1600 °C und 1700 °C sind nicht durch Einflüsse von Wachstumsparametern oder der Entropie erklärbar, weisen jedoch auf erhöhte Streuverluste hin, da die Fano-Intensität für diese Datenpunkte tendenziell niedriger ist als bei den anderen. Das von der Temperatur exponentiell abhängige Wachstum der Stufenbreiten (siehe Kapitel 3.1) führt zu einer Einschränkung von $k_x(T) \propto 1/w(T)$, die ebenfalls exponentiell von der Temperatur abhängt. Gemäß Gleichung (5.13) kann unter Einbeziehung von $k_x(T)$ die relative Änderung des Fermi-Niveaus aus dem Verhältnis $\Omega/\Omega_0 = E_F k_x(T)/(E_{F0} k_x(T_0))$ bestimmt werden. Aus dieser Relation resultiert in Abb. 5.9 a) die Abhängigkeit der Fermi-Energie von T_2 für $\Omega(T_0 = 1900 \text{ °C}) = c \cdot 998,36 \text{ cm}^{-1}$. Sie wird in hohem Maße durch $k_x(T)$ beeinflusst und durch den Fehler bei der Bestimmung von $k_x(T)$ dominiert. Da die Kristallite des Graphens in der Regel kleiner als die Breite der Terrassen sind (insbesondere bei niedrigen Wachstumstemperaturen und hoher D Modenintensität) und somit auch die Lokalisation des sich ausbildenden Plasmons, ist die Abschätzung des relativen Fermi-Niveaus daher als Obergrenze zu sehen.

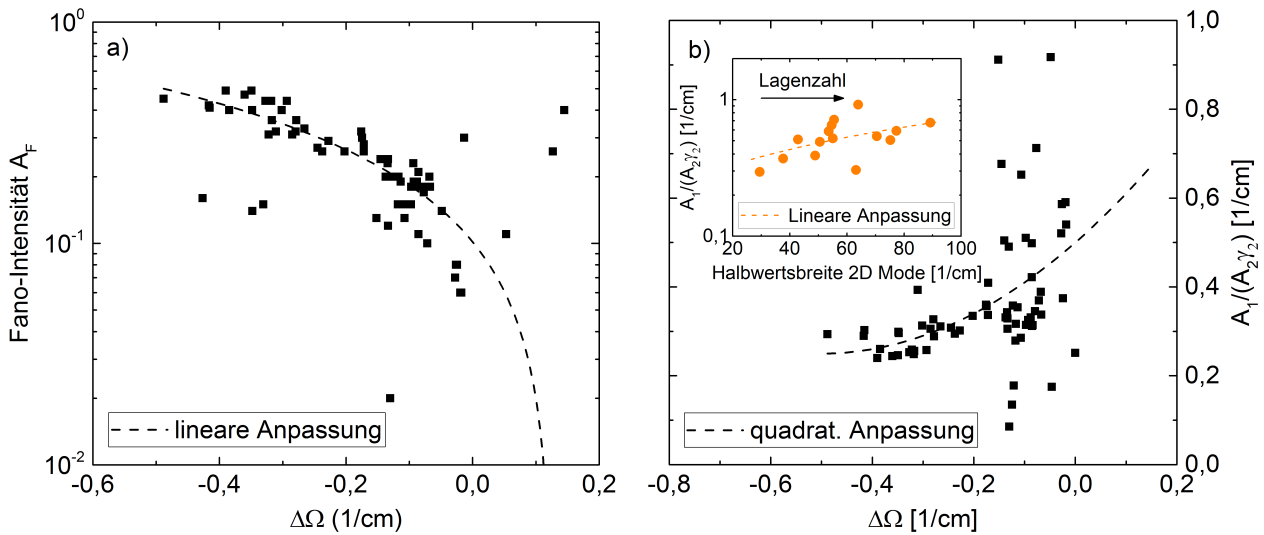


Abb. 5.11 a) Korrelation der Fano-Intensität mit der Verschiebung der Lorentz-Oszillatoren. b) Korrelation des Oszillatorstärkenverhältnisses $A_1/(A_2\gamma_2)$ mit der relativen Lage des SPPs. Eingefügtes Diagramm: Korrelation der schichtdickenabhängigen Halbwertsbreite der 2D Mode aus den Raman-Messungen von Kapitel 4.5 mit dem Oszillatorstärkenverhältnis.

Die Fano-Resonanz beinhaltet neben der Fermi-Energie auch eine Schichtdickenabhängigkeit, die sich in Form einer steigenden Oszillatorstärke bei steigender Temperatur T_1 im Divisionsspektrum äußert (siehe Abb. 5.10 a)). Das nachfolgende Graphenwachstum resultiert wiederum in einer abnehmenden Fano-Intensität über der Temperatur T_2 . Formell betrachtet, bedeutet eine Abnahme der Intensität eine Reduktion der Graphenschichtdicke, was in Anbetracht der Wachstumskinetik zunächst unrealistisch erscheint. Die Fano-Intensität A_F besitzt zwei Einflussgrößen, $\Delta\Omega$ sowie das Oszillatorstärkenverhältnis A_1/A_2 (siehe Gleichung (5.18)). Beide Parameter wirken auf unterschiedliche Weise. Der maßgebliche Teil der Intensität folgt aus der reinen Verschiebung beider Lorentz-Funktionen zueinander. Dies ist in Abb. 5.11 a) dargestellt. Dabei zeigt sich, je größer $\Delta\Omega$ ist, desto größer ist die Intensität. Der lineare Anstieg findet sich auch in der Temperaturabhängigkeit in Abb. 5.10 b) wieder. Der Effekt zunehmender Intensität bei steigender Verschiebung $|\Delta\Omega|$ beruht rein mathematisch auf der Division von L_1 durch zunehmend kleinere Intensitäten von L_2 . Das Verhältnis $A_1/(A_2\gamma_2)$ in Abb. 5.11 b) verhält sich entgegengesetzt zur Intensität A_F und weist steigende Werte für höhere $\Delta\Omega$ auf. $\Delta\Omega$ skaliert mit T_2 , woraus sich die erwartete Steigung der Oszillatorstärke nach Gleichung (5.6) mit höherer Wachstumstemperatur ergibt. Zum Vergleich ist im eingefügten Diagramm das Oszillatorstärkenverhältnis über der

Halbwertsbreite der 2D Mode aus den Raman-Messungen in Kapitel 4.5 aufgetragen. Hier zeigt sich in guter Näherung eine lineare Abhängigkeit, d.h. eine Zunahme des Oszillatorstärkenverhältnisses bei steigender Halbwertsbreite. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass neben der Schichtdicke die Dehnung die Halbwertsbreite beeinflusst. A_1 ist über die optische Leitfähigkeit von der Lage des Fermi-Niveaus abhängig, was zudem zur Streuung in beiden Darstellungen von Abb. 5.11 b) beitragen kann. Ein niedriges E_F beeinflusst $\sigma(\Omega)$ (A_F) im Bereich des Reststrahlenbands sowohl durch Intra- als auch Interbandübergänge. Bei hohem E_F sind die Interbandübergänge dominant. Dies führt zu einem Minimum der optischen Leitfähigkeit bei etwa 150 meV und einer Streuung der Amplituden zu höheren Werten je nach Oberflächenbedeckung durch Adsorbate. Sowohl das Fermi-Niveau als auch die Schichtdicke des Graphens gehen quadratisch in die Reflektivität und somit in A_1 ein. Dadurch ist eine Trennung beider Einflussgrößen rein anhand der Fano-Resonanz im Divisionsspektrum nicht möglich. Die unbekannte Halbwertsbreite γ_2 und ihre Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur erschwert die Bestimmung von A_1 zusätzlich. Zur Bestimmung der Fermi-Energie ist eine Modifikation des optischen Modells notwendig, um den Einfluss der Rückseitenreflexion besser berücksichtigen zu können. Der Messbereich bis 4000 cm^{-1} ermöglicht dann die Bestimmung von E_F von 150 bis 500 meV über die Interbandleitfähigkeit. Niedrigere Fermi-Energien lassen sich im statischen Grenzwert der Reflektivität ermitteln, sind aber dort durch den Einfluss der Schichtdicke, der Fabry-Perot-Oszillationen der Waferdicke und der Rauschzunahme an der Messgrenze des Spektrometers stark fehlerbehaftet. Die Infrarotspektroskopie bildet den Abschluss der Charakterisierungsmethoden für Graphenschichten. Im folgenden Kapitel werden unterschiedliche Effekte bei der Prozessierung von elektrischen Bauelementen auf Basis von Graphen untersucht, die von grundlegender Bedeutung bei der späteren Analyse der elektrischen Bauelemente sind.

Zusammenfassung

Im Kapitel Infrarotspektroskopie an Graphen wurden zunächst die Unterschiede der Anregung im Vergleich zur Raman-Spektroskopie erläutert. Zur Simulation der Reflektivität des Materialsystems bestehend aus Luft / Graphen / 6H-SiC wurden die optische

Leitfähigkeit des Graphens und die dielektrische Funktion des Siliziumkarbids unter Einbeziehung des Oberflächenphonon-Polaritons eingeführt und Abhängigkeiten von Fermi-Niveau und Schichtdicke des Graphens diskutiert. Die Kopplung des Oberflächenplasmon-Polaritons im Graphen zum SiC äußert sich in einer Änderung der hochenergetischen Kante des Reststrahlenbands. Im Divisionsspektrum R/R_{SiC} äußert sich die Änderung in Form einer Fano-Resonanz. Es wurden Abweichungen zwischen den simulierten und den gemessenen Divisionsspektren festgestellt, insbesondere in Bezug auf die nicht auftretende, doch erwartete Zunahme der Reflektivität durch steigende Lagenzahl. Es wurde auf Basis des Divisionsspektrums ein neues Modell zur Analyse der Fano-Resonanz auf Basis der Division zweier Lorentz-Funktionen hergeleitet. Die extrahierten Parameter ließen Rückschlüsse auf die temperaturabhängige Pufferschichtbildung auf dem SiC als auch auf die Einflüsse auf die Fano-Intensität zu. Es wurde gezeigt, dass die Fano-Intensität maßgeblich von der Verschiebung der Lorentz-Funktionen zueinander abhängig ist und mit steigender Wachstumstemperatur abnimmt. Das Verhältnis der Oszillatorstärken beider Lorentz-Funktionen wurde aus der Fano-Intensität abgeleitet und weist steigende Werte bei steigender Temperatur als auch Schichtdicke auf. Das steigende Verhältnis wird durch das Fermi-Niveau und die Lagenzahl des Graphens auf die gleiche Weise beeinflusst, weshalb eine Trennung durch die Kopplung beider Parameter anhand der Fano-Resonanz nicht möglich ist.

6 Strukturierung

Zur Herstellung von elektronischen oder plasmonischen Strukturen aus Graphen sind seit Geim und Novoselovs Durchbruch¹ auf dem Gebiet viele verschiedene Strukturierungsmethoden entstanden. Diese lassen sich grundsätzlich in zwei Arten unterteilen – Strukturformation durch selbstorganisierende und -formierende Prozesse („Bottom-Up“) und deterministische Methoden basierend auf lithografischen Prozessen („Top-Down“). Die erste Verfahrensgruppe umfasst dabei Techniken wie die Polymerisation von Monomeren (z. B. Biantryl¹⁸⁰, Phenanthren¹⁸¹ oder Cyclopentadienon¹⁸²), Aufspaltung von Kohlenstoffnanoröhren^{183,184} oder epitaktisches Wachstum auf vorstrukturiertem SiC¹⁸⁵, Gold¹⁸⁶, Kupfer¹⁸⁷ oder Nickel¹⁸⁸, um nur einige zu nennen. Die zweite Verfahrensgruppe ist weit verbreitet, da sie in der Prozessierung von Halbleiterbauelementen verwurzelt ist und mit ihr gezielt Strukturen variabler Geometrie hergestellt werden können. Mittels Elektronenstrahlolithografie können Lacke strukturiert und anschließend als Ätzmaske benutzt werden^{189,190}. Eine andere Möglichkeit besteht darin, eine Direktstrukturierung mittels Ionenstrahl¹⁹¹ oder Rastertunnelmikroskop durchzuführen¹⁹².

In der vorliegenden Arbeit wird für die Strukturierung die Elektronenstrahlolithografie in Kombination mit einem Plasmaätzprozess genutzt.

6.1 Besonderheiten der Elektronenstrahlolithografie auf isolierenden Substraten

Elektronenmikroskopie (REM, LEEM) oder Elektronenspektroskopie (AES, EELS) auf (semi-) isolierenden Substraten wie SiC oder Quarzglas ist eine Herausforderung. Dadurch, dass die Elektronen, die den Festkörper nicht wieder verlassen, nicht abgeleitet werden können, kommt es im Messbereich zu lokalen Aufladungen. Das sich so ausbildende elektrostatische Potenzial wechselwirkt wiederum mit dem Elektronenstrahl und führt so zu einer Vielzahl an Effekten, sowohl in der Mikroskopie (Verzerrung, Skalierung, Drift) als auch in der Spektroskopie (Drift, Änderung des Oberflächenpotenzials und der Oberflächenbindungsverhältnisse oder -energien).

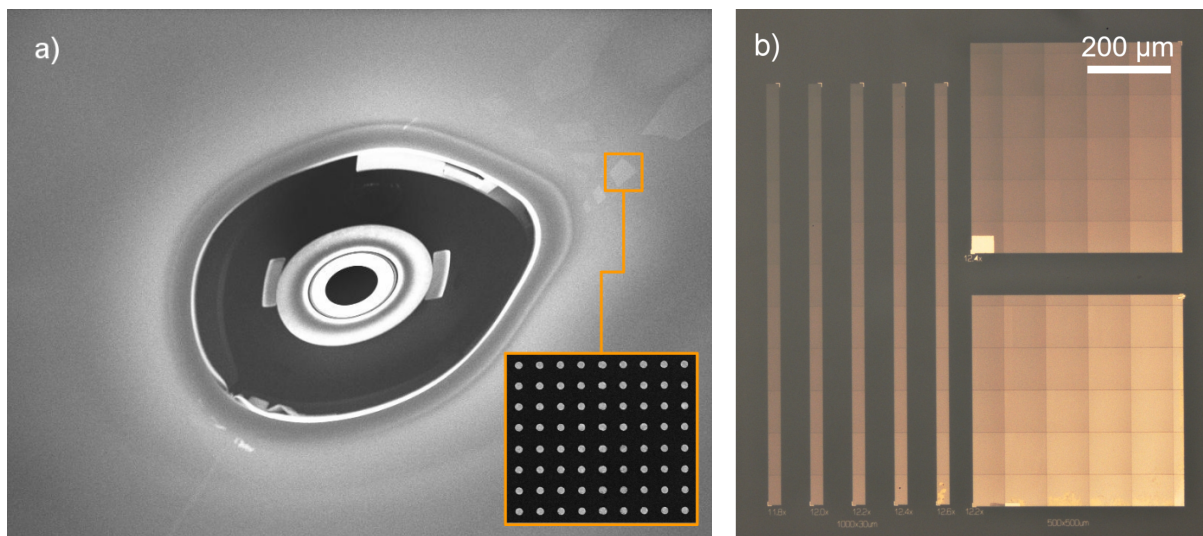


Abb. 6.1 a) REM-Aufnahme eines Elektronenspiegels auf Quarzglas und Verzerrung plasmonischer Strukturen durch das Coulomb-Potenzial. b) Plasmonische Strukturen aus Gold auf Quarzglas ($30 \times 1000 \mu\text{m}^2$ und $500 \times 500 \mu\text{m}^2$), die mittels Elektronenstrahlolithografie hergestellt wurden, weisen einen starken Gradienten auf.

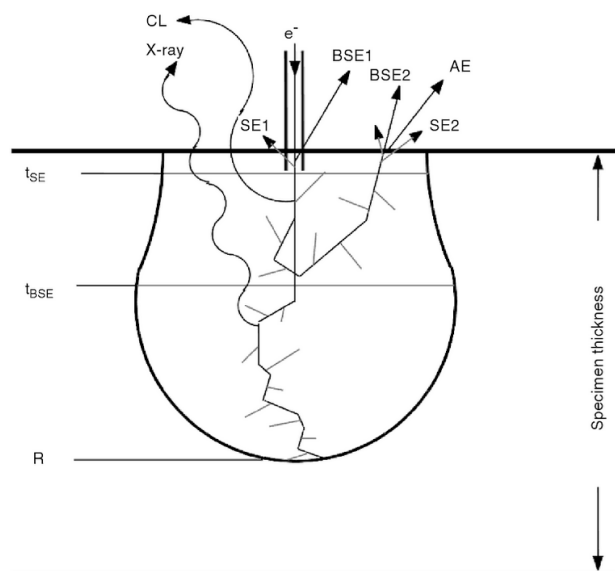
Ein solches Potenzial lässt sich nachweisen, indem man das Substrat mit hoher Beschleunigungsspannung auflädt und anschließend mit niedriger Beschleunigungsspannung mikroskopiert. Dabei entsteht ein Fischaugeneffekt wie in Abb. 6.1 a) zu sehen. Plasmonische Strukturen (zu sehen rechts oben im Bild), treten durch den Effekt fast gänzlich in den Hintergrund. Mehrfach gestreute Elektronen bilden neben dem Probenhalter auch die Elektronensäule (Bildmitte) und das nähere Probenumfeld ab. Während eines Lithografieschrittes gilt es, solche Einflüsse zu vermeiden, da ansonsten zunehmende Aufladung der Probe sowie des Lacks zu einer stetigen Überbelichtung mit steigender Schreibdauer führt. Abb. 6.1 b) veranschaulicht diesen Effekt im Positivlack PMMA (Polymethylmethacrylat). Die geschriebenen plasmonischen Strukturen weisen einen starken Gradienten auf, der bei noch längerer Schreibdauer zum vollständigen Belichten des Lacks führt. Aufladungseffekte im Lack lassen sich minimieren, indem der Lack zwischen leitfähigen Schichten eingebettet wird. Nicht nur Positivlacke sind von diesem Effekt betroffen, sondern auch Negativlacke, die anschließend an der Grenzschicht zum Substrat starke Überbelichtung aufweisen. Zur Optimierung des Schreibvorgangs ist es hilfreich, sich die Mechanismen bei der Elektronenstrahlolithografie genauer anzusehen. Während der Belichtung mittels Elektronenstrahl sind zwei Effekte dominant – der Intra- und der Interproximity-Effekt¹⁹³. Der Intraproximity-Effekt beschreibt

die Vorwärtsstreuung, die der Gauß-artige Strahl¹⁹⁴ beim Passieren des Lacks erfährt und äußert sich in einer konischen Aufweitung der belichteten Struktur. Der Interproximity-Effekt wird durch rückgestreute Elektronen hervorgerufen, bei dem sich zwei nahe beieinander liegende Strukturen gegenseitig belichten. Analytisch lässt sich die Energiedichte $f(r)$, die in den Lack eingetragen wird, ausdrücken nach¹⁹³:

$$f(r) = \frac{1}{1+\eta} \left[\frac{1}{\pi \theta^2} e^{-\frac{r^2}{\theta^2}} + \frac{\eta}{\pi \rho^2} e^{-\frac{r^2}{\rho^2}} \right]. \quad (6.1)$$

Der Rückstreukoeffizient η beschreibt dabei das Verhältnis zwischen Vorwärtsstreuung θ und Rückwärtsstreuung ρ . Die tatsächliche Belichtungsdosis setzt sich damit aus zwei Gaußverteilungen zusammen und ist eine Funktion vom Radius r . Der Rückstreukoeffizient ist abhängig von der Kernladungszahl der bestrahlten Materialien und der Beschleunigungsspannung¹⁹⁵ und bei isolierenden Substraten auch von der Aufladung. Damit ist er maßgeblich an der Bildgebung beteiligt (mehr dazu in Kapitel 6.5). Aufgrund inelastischer Streuung werden durch den Elektronenstrahl eine Vielzahl weiterer Elektronen (und Photonen) generiert¹⁹⁶. Eine Übersicht der Prozesse der Elektronen- und Photonengeneration ist in Abb. 6.2 dargestellt. Der Interproximity-Effekt wird maßgeblich von den einfach (BSE1) und mehrfach (BSE2) elastisch rückgestreuten Primärelektronen verursacht. Die einfach (SE1) und mehrfach (SE2) inelastisch gestreuten Sekundärelektronen besitzen Energien bis 50 eV¹⁹⁶ und akkumulieren sich an der

Abb. 6.2 Streuung des Primärelektronenstrahls an einer Probe: Primär rückgestreute Elektronen (einfach gestreute BSE1 und mehrfach gestreute BSE2), einfach (SE1) und mehrfach gestreute Sekundärelektronen (SE2) und Auger-Elektronen (AE). Photonen werden in Form von Röntgenstrahlung (X-Ray) und Kathodenlumineszenz (CL) emittiert¹⁹⁶.



Substratoberfläche oder der Grenzfläche zwischen Substrat und Lack. Mit Graphen als leitfähiger Schicht zwischen SiC und dem Lack werden die Sekundärelektronen zuverlässig abgeleitet und beeinflussen kaum die Belichtung. Auger-Elektronen besitzen zwar höhere Energien als die Sekundärelektronen, sind jedoch durch die geringe mittlere freie Weglänge und die niedrige Anregungswahrscheinlichkeit für die Belichtung vernachlässigbar.

6.2 Bestimmung der Flächenbasisdosen des Negativlacks

HSQ

HSQ (ein H-Siloxan von Dow Corning, XR 1541-002) ist ein leitfähiger Negativlack für Elektronenstrahlanwendungen auf Siliziumoxidbasis. Eine elementare Strukturzelle besitzt eine quasi-kubische Struktur, die sich unter Elektronenbeschuss zu einer amorphen SiO_xH_y Struktur vernetzt (siehe Abb. 6.3 a)). Häufig wird der Lack auch für die Nanoimprint-Lithografie genutzt¹⁹⁷ und mittels UV-Strahlung ($\lambda \approx 157 \text{ nm}$) belichtet¹⁹⁸. Seit kurzer Zeit findet er auch in der EUV-Lithografie ($\lambda = 13.5 \text{ nm}$) Verwendung^{198,199}. Der aufgeschleuderte Lack besitzt eine Nenndicke von etwa 30 nm bei 4000 U/min und eignet sich für Belichtungen höchster Auflösung. Damit HSQ als Ätzmaske genutzt werden kann, sind zunächst die Flächenbasisdosen zu bestimmen, bei der der Lack vollständig belichtet. Eine unvollständige Belichtung führt unter Umständen zu einer schwach vernetzten Lackmatrix geringer Dichte, die durchlässig ist für die Ionen beim Plasmaätzen und so das darunterliegende Graphen nicht ausreichend schützt. Typischerweise werden bei Belichtungstest Höhenprofile vermessen um den Grad der Belichtung nachzuweisen. Dazu kommen für dünne Lacke wie HSQ meist AFM-Messungen zum Einsatz. Diese sind allerdings recht zeitaufwendig, weshalb an dieser Stelle eine schnellere Alternativmethode vorgestellt wird – die Bestimmung der Basisdosis mittels REM-Kontrast. HSQ besitzt in seiner entwickelten Form noch eine hohe Restleitfähigkeit und kann daher einfallende Ladungsträger des Elektronenstrahls gut ableiten. Das führt gegenüber der Graphenschicht zu einem dunklen Kontrast, wie in Abb. 6.3 b) zu sehen ist. Je dünner also der HSQ wird aufgrund unvollständiger Belichtung, desto mehr nähert sich der Kontrast dem von Graphen an, da die Lackschicht zunehmend transparent wird für den

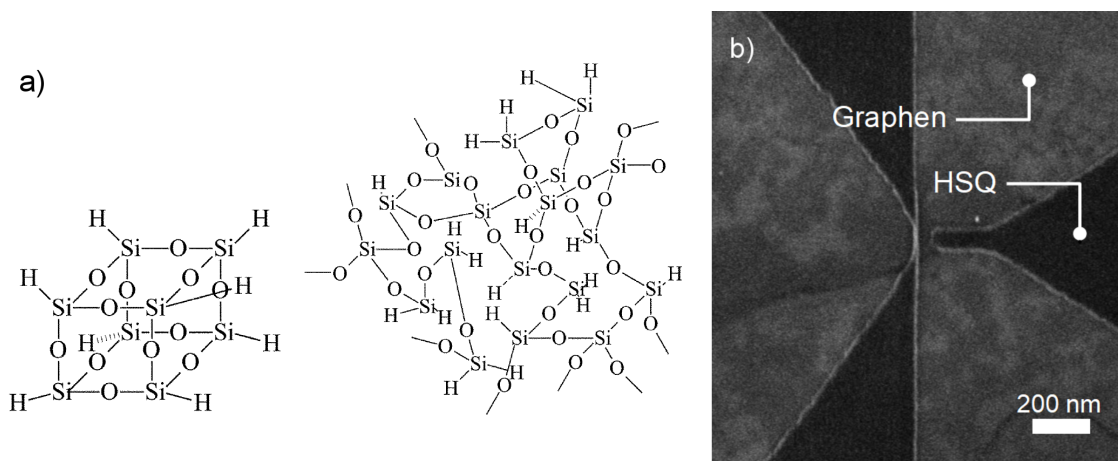


Abb. 6.3 a) Elementare quasi-kubische HSQ-Struktur vor und nach dem Belichten²⁰⁰. Elektronenstrahl- oder UV-Belichtung führen zu einem Aufbrechen der Bindungen und anschließender Vernetzung zu amorphem SiO_xH_y . b) Belichtete und entwickelte HSQ-Fläche (dunkelgrau) auf einem Graphen / 6H-SiC Substrat (hellgrau). Der Kontrast ist abhängig von der Lackdicke.

Elektronenstrahl. Anhand der REM-Aufnahme lässt sich ein Histogramm der jeweiligen HSQ-Fläche erstellen und in Relation zur Belichtungs-dosis setzen. Als Referenz dient dabei das umliegende Graphen. In Abb. 6.4 a) sind Histogramme von Flächendosistests für vier verschiedene Dosen (50, 60, 100 und 130 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ bei 20 kV) dargestellt. Eine 8-Bit Graustufenaufnahme besitzt 256 „Farben“ v_c , wobei 0 für schwarz und 255 für weiß steht. Der Farbwert v_c ist eine relative Größe, die von der Helligkeit des Bildes und dem Bildkontrast abhängt. Um deren Einfluss auszuschließen, wurden die Dosistests unter gleichen Bedingungen aufgenommen. Über die Verschiebung der Gauß-ähnlichen Peaks lässt sich erkennen, dass höhere Dosen zu dunkleren Farbwerten und damit einer dickeren HSQ-Schicht führen. Zur Auswertung der Dosisabhängigkeit wird ein (Struktur-) Kontrast definiert (nicht zu verwechseln mit dem Bildkontrast), der aus der Differenz des Peaks der jeweiligen HSQ-Fläche mit dem Graphen-Peak besteht. Für verschiedene Beschleunigungsspannungen zwischen 2 kV und 30 kV resultieren daraus die Kontrastkurven in Abb. 6.4 b). Die Bestimmung der Basisdosis wird am Beispiel von 2 kV gezeigt. Die lineare Regression zweier Geraden bestimmt in ihrem Schnittpunkt die Basisdosis. Für höhere Beschleunigungsspannungen ist diese Art der Bestimmung nicht mehr zuverlässig, da der Kontrast und damit die Schichtdicke bei hoher Dosis nicht sättigt, sondern weiter steigt. Der Lack wird bei hohen Spannungen nur teilbelichtet, da der Großteil der Primärelektronen den Lack ohne Wechselwirkungen passiert. Die (weniger

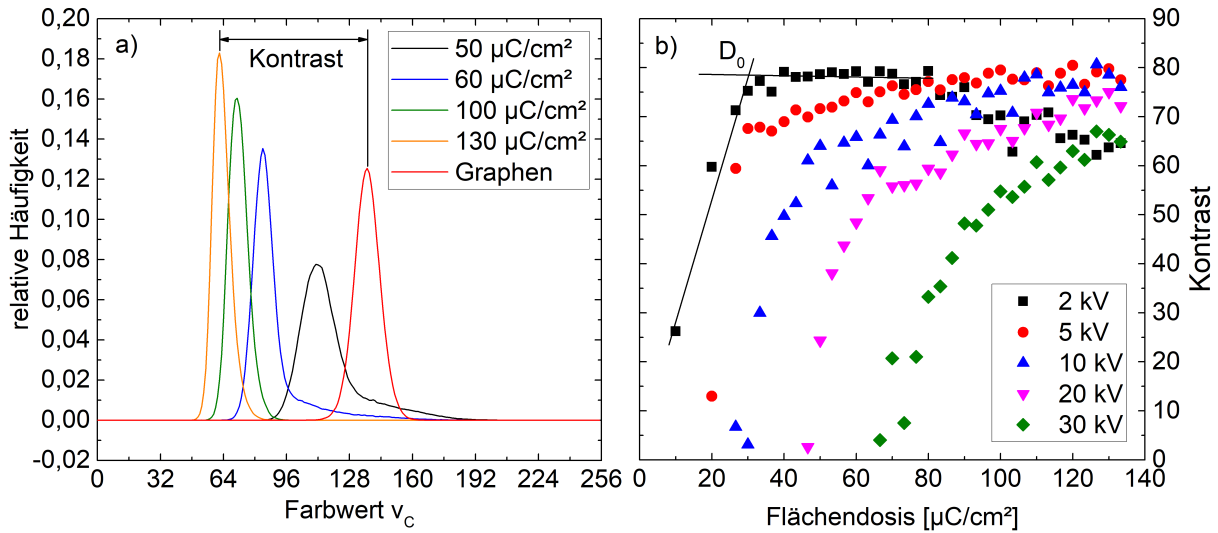


Abb. 6.4 a) Histogramme von belichtetem HSQ bei 20 kV mit Dosen zwischen 50 und 130 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Als Referenz zur Bestimmung des (Struktur-)Kontrasts dient das Histogramm der umgebenden Graphenfläche. b) Auswertung der einzelnen Dosistests für verschiedene Beschleunigungsspannungen anhand des Kontrasts. Der Schnittpunkt der beiden Geraden beschreibt die Basisdosis D_0 , die proportional mit der Beschleunigungsspannung verschiebt.

energiereichen) rückgestreuten Elektronen belichten den Lack hingegen zusätzlich von der Rückseite. Das führt zu einer hohen Oberflächenrauheit und einer reduzierten Lackdicke nach dem Entwickeln. In Abb. 6.5 a) ist ein Höhenprofil einer Dosisteststruktur dargestellt, das mit AFM vermessen wurde und die Rauheit aufzeigt. Zum Vergleich sind in Abb. 6.5 b) das gesamte 3D Höhenprofil der Struktur und in c) das zugehörige REM-Bild zu sehen. Eine leichte Kontraständerung ist im REM-Bild erkennbar, die mit dem Höhenprofil korreliert. Aufgrund der hohen Rauheit ist es günstig einen Mittelwert der Lackdicke d zu bestimmen. Dazu wird eine empirische Formel zur Anpassung des gesamten Höhenprofils h eingeführt:

$$h = \sum_i d_i \left[2 - \left(1 + e^{\frac{x - x_{i,1}}{c}} \right)^{-1} - \left(1 + e^{\frac{x - x_{i,2}}{c}} \right)^{-1} \right]. \quad (6.2)$$

Die Summe berechnet für eine der drei Teilstrukturen i in Abb. 6.5 a) das Höhenprofil, indem es jeweils eine Kante durch eine Exponentialfunktion nachbildet. Die linke Kante wird durch $x_{i,1}$, die rechte durch $x_{i,2}$ markiert. Der Parameter c beschreibt die Breite der Kante und ist ein konstanter Wert von 200 nm für alle Profile. Die Höhe d_i ergibt sich dann aus dem Mittelwert der Höhe der Struktur. Mit der hinreichend genauen Bestimmung der Lackdicken nach dem Entwickeln, lassen sich Dicke und Kontrast miteinander korrelieren.

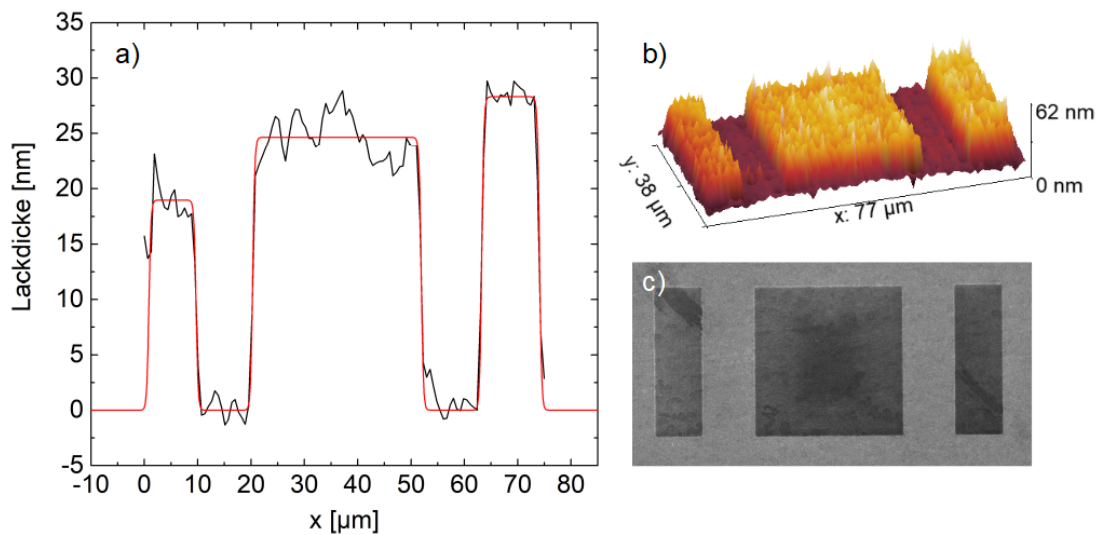
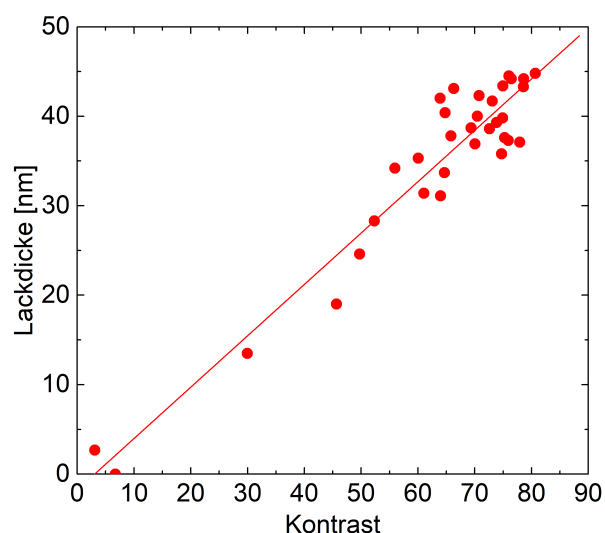


Abb. 6.5 a) Höhenprofil (schwarz) des entwickelten HSQ Flächendosistests mit den Dosen $36,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $40,0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und $43,3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (v.l.n.r.) geschrieben bei 10 kV und $30 \mu\text{m}$ Blende. Mittels empirischer Anpassungsfunktion (rot) lässt sich die Höhe sehr genau bestimmen. b) AFM-Aufnahme des gleichen Dosistests mit einer Oberflächenrauheit RMS von etwa 2,5 nm. c) REM-Aufnahme des Dosistests mit Kontrastunterschieden zwischen linkem und rechtem Feld.

Daraus resultiert eine lineare Abhängigkeit wie in Abb. 6.6 für eine Belichtung mit 10 kV gezeigt. Durch die lineare Skalierung kann bei bekannter maximaler Schichtdicke somit auf die Dicke teilbelichteter Strukturen zurückgeschlossen werden. Der Fehler beträgt etwa $\pm 5 \text{ nm}$. Des Weiteren ist damit nachgewiesen, dass die Bestimmung der Basisdosis über den Kontrast valide Ergebnisse erzeugt.

Abb. 6.6 Korrelation der gemessenen Lackdicken mit dem Kontrast aus den REM-Aufnahmen für 10 kV. Die Genauigkeit beträgt durch die Streuung etwa $\pm 5 \text{ nm}$.



6.3 Strukturbreitenbestimmung bei HSQ

Im Vergleich zur Lackdickenvermessung liegt auf der Bestimmung der Strukturbreite ein besonderes Augenmerk, da bei Graphen die Bandlücke direkt von den lateralen Abmessungen abhängt. Kleinste Strukturen im sub 10 nm Bereich erfordern daher ein hohes Maß an Genauigkeit bei der Vermessung, denn der (systematische) Messfehler kann schnell größer werden als die Struktur selbst. Typischerweise wird die Breite einer Struktur über die Halbwertsbreite bestimmt (mehr dazu in Kapitel 6.5). Bei HSQ würde dieses Vorgehen jedoch zu einem falschen Ergebnis führen, da hier die Halbwertsbreite nicht die wahre Strukturbreite abbildet. HSQ verliert mit zunehmender Vernetzung seine elektrische Leitfähigkeit, was zu Aufladung in der entwickelten Struktur führt. Bei schmalen Strukturen, wie Linien oder auch bei einzelnen Punkten, verstärkt sich dieser Effekt zusätzlich noch aufgrund von Aufladungen an der Oberfläche durch Bandverbiegung. Ein hohes Aspektverhältnis von 4:1 bis 5:1 (Höhe zu Breite) begünstigt Elektron-Elektron-Streuung genau an den Kanten, die vermessen werden sollen und äußert sich durch einen hellen Kontrast an dieser Stelle in der REM-Aufnahme. In Abb. 6.7. a) sind mehrere parallele, 10 nm breite Linien aus HSQ zu sehen an denen dieser Effekt beobachtet werden kann. Aufladung führt hier im Gegensatz zu flächigem HSQ zu einem helleren Kontrast gegenüber dem umgebenden Graphen. Eine dieser Linien ist in Form eines Intensitätsprofils vergrößert dargestellt. Analog zu AFM-Aufnahmen können solche Profile ebenfalls zur Strukturbreitenbestimmung genutzt werden. Anstelle der Höheninformation sind die Intensitäten der (primär) rückgestreuten Elektronen für jeden Rasterpunkt (Pixel, Einheit px) hinterlegt. Ein (REM) Bild B besteht aus einer Matrix der Form $B = (y \times x)$ mit

$$B = \begin{bmatrix} 3 & 64 & 23 & 0 & \dots & 7 \\ 5 & 7 & 0 & 30 & \dots & 49 \\ 1 & 3 & 24 & 42 & \dots & 0 \\ 42 & 78 & 15 & 0 & \dots & 115 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ 30 & 0 & 4 & 2 & \dots & 0 \end{bmatrix} \quad (6.3)$$

und erlaubt eine numerische Analyse der einzelnen Linienprofile y_i . Je höher die Auflösungen und kürzer die Aufnahmezeiten, desto verrauschter wird das Bild. Es ist daher günstig, die einzelnen Profile entlang der Linie aufzusummieren, um so das Rauschen zu minimieren. Dies ermöglicht gleichzeitig eine Mittelung des Profils über die Länge von mehreren Hundert Nanometern:

$$\bar{y} = \frac{1}{i} \sum_1^i y_i. \quad (6.4)$$

Ein Vergleich zwischen gemitteltem und Einzelprofil in Abb. 6.7 b) zeigt ein deutlich verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis und zudem eine Verschiebung der Kontrastmaxima. Die gemittelte Breite der Struktur ist kleiner als die zufällig gewählte Einzelmessung. Beide Flanken des gemittelten Profils lassen sich mit einer Gauß-Funktion anpassen. Die für die Breitenbestimmung benötigten Parameter sind das Zentrum der Gauß-Funktion und die Halbwertsbreite. Aus den jeweils zwei Parametern für die beiden Gauß-Funktionen der linken und rechten Kante lassen sich zwei unterschiedliche Breiten berechnen, die Differenz der Maxima und die Differenz zuzüglich der halbierten Halbwertsbreiten. Um nachzuweisen, dass die Maxima die Kanten anzeigen, wird der Fokus im Bereich von 5,996 mm bis 6,004 mm in 1 µm Schritten variiert. Die Probenoberfläche selbst ist auf 6 mm Arbeitsabstand kalibriert. Es zeigt sich, dass der hohe Dosiseintrag durch mehrfache Messung am gleichen Punkt bei hoher Vergrößerung eine Nachbelichtung des HSQ bewirkt. Der unvollständig vernetzte Lack vernetzt weiter, was zum einen zu einer Erhöhung der Lackdichte führt²⁰¹. Zum anderen führt das energetisch ungünstige Aspektverhältnis der Lackstege zu einer Minimierung der Oberflächenspannung, wodurch sich die Struktur verbreitert (siehe Abb. 6.8 a)). Die Messungen der variierten Fokustiefe müssen daher um diesen Effekt korrigiert werden. Da

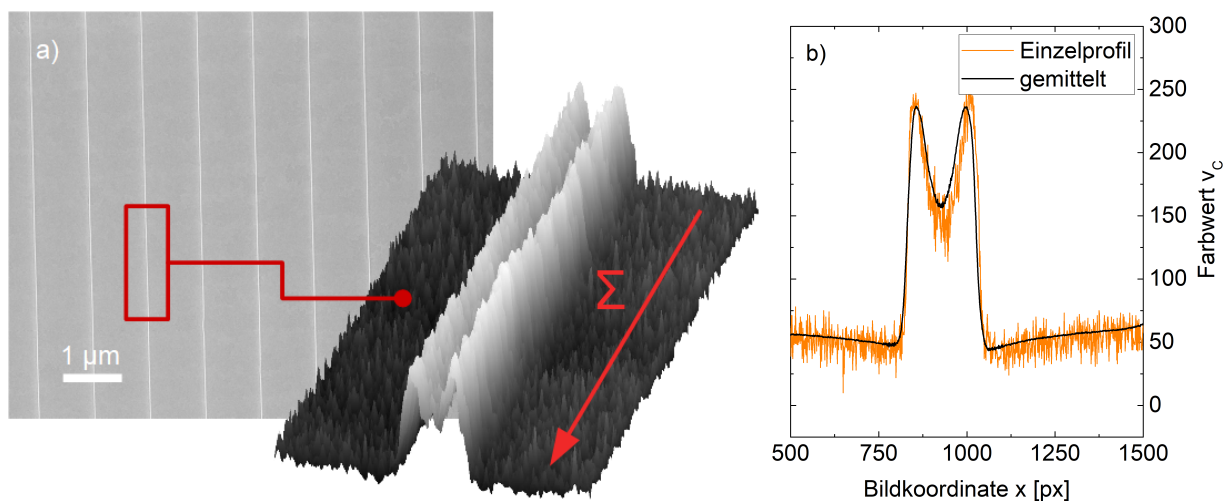


Abb. 6.7 a) Liniendosistest zur Bestimmung der Strukturbreite und vergrößerter Ausschnitt als Intensitätsprofil. Die Analyse der REM-Aufnahmen erfolgt analog zu AFM-Aufnahmen. Das Intensitätsprofil wird gemittelt für ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis. b) Vergleich einzelnes Linienprofile mit einem gemittelten Profil. Eine Differenz in den Abständen der beiden Maxima ist erkennbar.

die Bilder direkt nacheinander aufgenommen sind, lässt sich die Nachbelichtungsdauer aus den Zeitstempeln der Bilder berechnen. Es ergibt sich, wie in Abb. 6.8 b) zu sehen, eine lineare Abhängigkeit der Linienbreite (Differenz der Maxima) von der Belichtungsdauer (rote, gefüllte Kreise). Es ist dabei zu beachten, dass jeder Datenpunkt einer Reihe für eine andere Fokustiefe steht. Ebenfalls ist die Messung der Breite über die Halbwertsbreite eingezeichnet (schwarze, gefüllte Quadrate). Im direkten Vergleich zeigt sich, dass die Halbwertsbreite bedingt durch die sich ändernde Fokustiefe stark streut, die Maxima hingegen nicht. Nach Eliminierung des Nachbelichtungseffekts erhält man für die Maxima eine konstante Linienbreite von gemittelt 19,4 nm. Die Anwendung der Korrektur auf die Messung mittels Halbwertsbreite resultiert in der reinen Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der Fokustiefe, wie in Abb. 6.9 a) dargestellt. Hier ist schließlich zu erkennen, dass sich die Maxima der beiden Gauß-Funktionen nicht verschieben und damit die tatsächlichen Kanten anzeigen, während die Messung mittels Halbwertsbreite eine starke Abhängigkeit vom Fokus aufweist. Das Minimum bei 6,000 mm ist der Punkt der höchsten Schärfe und damit der niedrigsten Gauß'schen Halbwertsbreite. Jede Abweichung von diesem Punkt führt damit zu einer Verbreiterung. Wird die Halbwertsbreite zur Breitenbestimmung genutzt, kann somit ein Fehler zwischen 100 ... 250 % innerhalb des gemessenen Fokusbereichs auftreten. Abb. 6.9 b) stellt die Linienprofile für Fokustiefen zwischen 5,996 und 5,999 mm gegenüber und

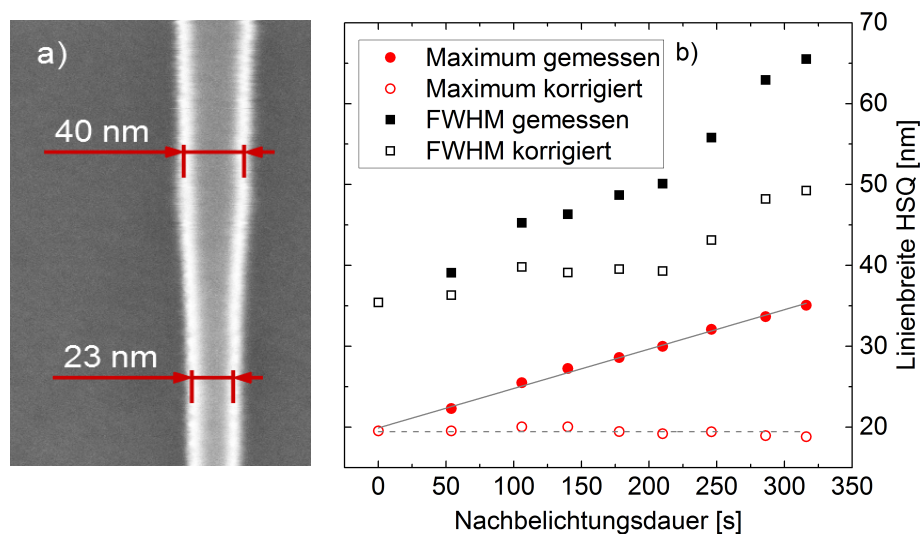


Abb. 6.8 a) Strukturaufweitung durch Nachbelichtung beim Vermessen entwickelter HSQ Strukturen. b) Zeitabhängigkeit der Linienbreite ermittelt über das Gauß-Maximum und die Halbwertsbreite (FWHM).

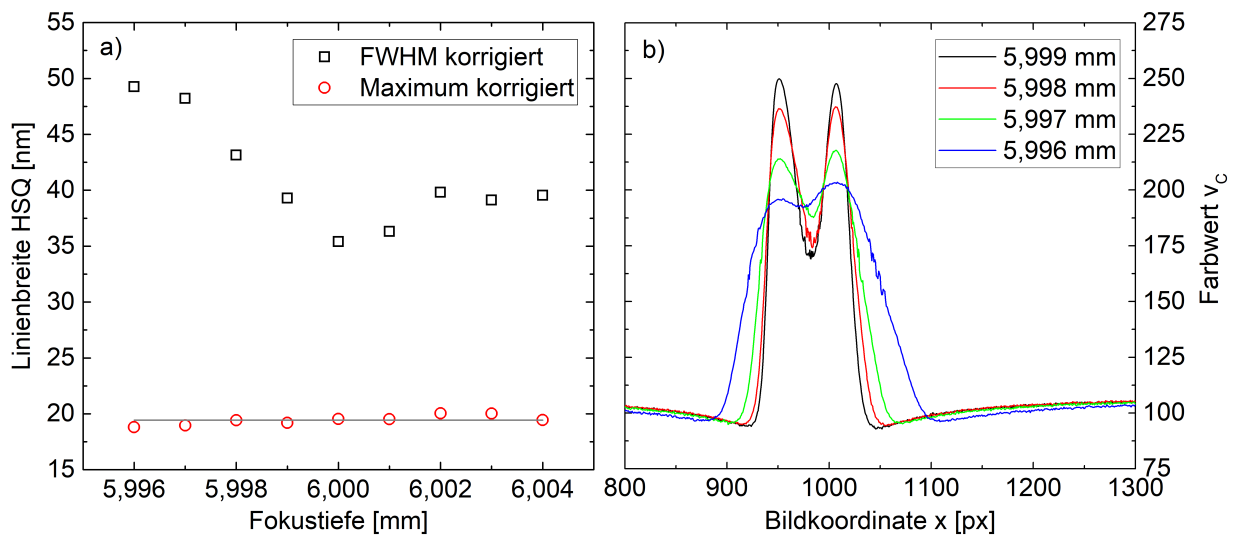


Abb. 6.9 a) Korrigierte Linienbreite ermittelt über das Gauß-Maximum und die Halbwertsbreite (FWHM) als Funktion der Fokustiefe. b) Gemittelte, korrigierte Linienprofile in Abhängigkeit des Arbeitsabstandes im Bereich 5,996 mm bis 5,999 mm.

veranschaulicht die konstante Position der Gauß-Maxima sowie die steigende Halbwertsbreite mit sinkender Fokustiefe. Durch die Anwendung dieser Auswertemethode wird es ermöglicht, äußerst exakt (und korrekt) Linienstrukturen über mehrere Hundert Nanometer Länge zu mitteln. Das vorgestellte Verfahren zur Vermessung von Linienbreiten anhand der Gauß-Maxima (ungemittelt) wurde bereits in der Literatur genutzt²⁰², jedoch ohne Angabe von Gründen. Mit Hilfe der vorgestellten Analyse kann die Richtigkeit nachgewiesen werden. Daher sind die Strukturbreiten in der Literatur zum Thema HSQ systematisch überschätzt^{203,204,205,206}.

6.4 Einfluss von Vibrationen auf die Bestimmung der kritischen Dimension

Rasterelektronenmikroskope sind typischerweise in hohem Maße schwingungsgedämpft, um die Übertragung von Gebäudevibrationen, wie beispielsweise durch die Reinraumtechnik, auf das Mikroskop zu unterbinden. Auch elektrische und akustische Einkopplungen beeinflussen die Bildgebung. Bei Schreibprozessen sind diese Effekte vernachlässigbar, da die Strahlgeschwindigkeiten beim Rastern während der Lithografie mehrere Größenordnungen über der Scangeschwindigkeit eines Bildes liegen. Um eine

Auswertung wie in Kapitel 6.3 durchführen zu können, müssen daher die Schwingungen die bei der Bildaufnahme sichtbar werden, gesondert betrachtet werden. In Abb. 6.10 a) ist eine Linienstruktur mit 50 nm Breite gezeigt, auf die mehrere Frequenzen während der Aufnahme aufgeprägt wurden. Betrachtet man die Abbildung genauer, treten die Auslenkungen nur in horizontaler, also in x-Richtung auf. Für die Analyse dieser Schwingungen wird das Bild zunächst wieder als Matrix betrachtet. Bevor jedoch das Linienprofil aufsummiert werden kann, müssen die einzelnen Profile zueinander ausgerichtet werden. Dies geschieht über eine numerische Korrelationsfunktion, bei der jedes Linienprofil eines Bildes an einem ausgewählten Referenzprofil ausgerichtet und damit verglichen wird. Die Funktion

$$s_i(\chi) = \sum_{\chi} y_{\text{Ref}}(x) \cdot y_i(x - \chi) \quad (6.5)$$

wird dabei durch den Zeilenvektor x , das i -te Linienprofil y_i , das Referenzprofil y_{Ref} und die Verschiebung χ von y_i und y_{Ref} zueinander beschrieben. Auf eine Normierung wird an dieser Stelle verzichtet, da sie die weitere Auswertung nicht beeinflusst und Rechenzeit einspart. Die Funktion $s_i(\chi)$ wird an der Stelle maximal, an der die Profile y_i und y_{Ref} bestmöglich überlappen. Die Verschiebung des i -ten Profils $\chi_{i,\text{max}}$ für $s_i(\chi) = \max$ wird anschließend in einem Verschiebungsvektor \vec{v} mit $v_i = v(y_i) = \chi_{i,\text{max}}$ zusammengefasst:

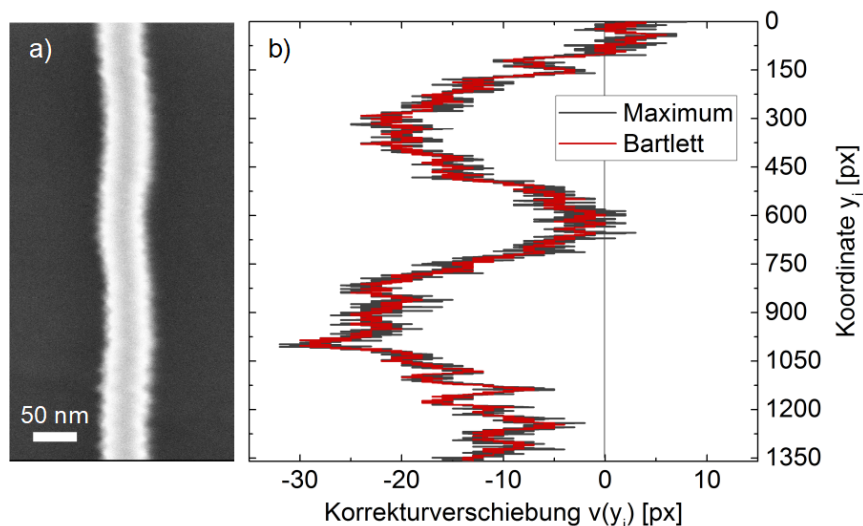


Abb. 6.10 a) REM-Aufnahme einer 50 nm breiten HSQ Linienstruktur mit aufgeprägten Schwingungen unbekannter Frequenzen. b) Korrekturverschiebung der einzelnen Bildzeilen nach Korrelation mittels Maximum- und Bartlett-Methode.

$$\vec{v} = \begin{pmatrix} v(y_1) \\ \vdots \\ v(y_n) \end{pmatrix}. \quad (6.6)$$

Diese Verschiebungskorrektur erlaubt es bereits, die Schwingungen in hohem Maße aus der Aufnahme zu eliminieren. In Abb. 6.10 b) ist der Verschiebungsvektor nach dem Maximum (schwarz) von $s_i(\chi)$ für die Linie in Abb. 6.10 a) dargestellt und zeigt die Amplituden der extrahierten Schwingungen. Allerdings führt diese Methode jedoch zu künstlichen Versetzungen. Die Ursache dieser Versetzungen liegt in der Korrelation selbst. Mathematisch ist $s_i(\chi)$ eine Faltung zweier Funktionen – den Linienprofilen. Vereinfacht können die Linienprofile als Rechteckfunktionen angesehen werden, die miteinander gefaltet werden. Das Ergebnis einer solchen Faltung ist die Dreiecksfunktion, bei dem das Maximum des Dreiecks die exakte Ausrichtung beider Rechteckfunktionen zueinander anzeigt. Beim Einlesen des Bildes führen eine sich ändernde Geometrie (auch des Substrats), Fluktuationen des Elektronenstrahls („Shot Noise“) oder eine lokale Änderung der Kantenstreuung zu einer Abweichung des Profils y_i von der Referenz y_{Ref} . Das bewirkt, dass $s_i(\chi)$ keine exakte Dreiecksfunktion mehr ist, sondern der Bereich um das Maximum herum abgeflacht, abgerundet oder verrauscht werden kann (siehe Abb. 6.11 a)). Um diesen Effekt auszugleichen wird die Dreiecksfunktion nach der Gleichung von Bartlett²⁰⁷ angepasst, die aus der Signalanalyse entlehnt ist

$$s_i(\chi) = A_i \left(1 - \frac{|X - X_{i,\max}|}{b_i} \right) \quad (6.7)$$

und so das korrekte Maximum der Faltung bestimmt. A beschreibt die Höhe des Dreiecks und b den Anstieg der Schenkel. $X_{i,\max}$ steht wieder für die Verschiebung in Relation zur Referenz. Mittels Anpassung lässt sich somit die Korrelation deutlich verbessern. Der Verschiebungsvektor \vec{v} setzt sich schließlich nach den jeweiligen Methoden wie folgt zusammen:

$$v(y_i) = \begin{cases} \max(s_i(\chi)) & (\text{Maximum}) \\ \left. \begin{aligned} &X + b_i \left(1 - \frac{s_i(\chi)}{A_i} \right), X - X_{i,\max} < 0 \\ &X - b_i \left(1 - \frac{s_i(\chi)}{A_i} \right), X - X_{i,\max} > 0 \end{aligned} \right\} & (\text{Bartlett}) \end{cases} \quad (6.8)$$

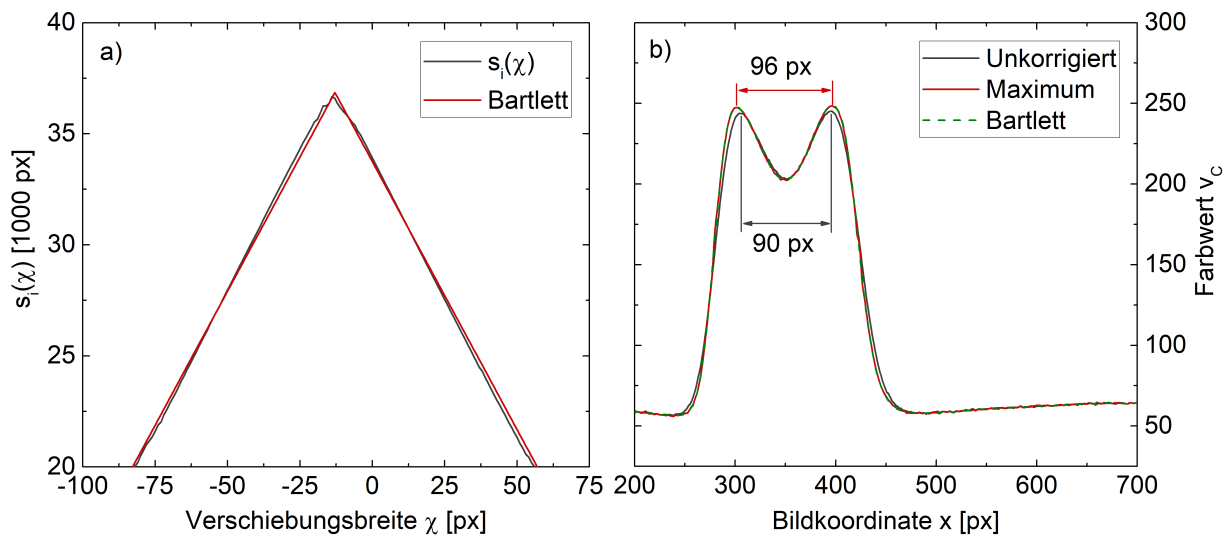


Abb. 6.11 a) Korrelationsfunktion $s_i(\chi)$ und der zugehörige Fit gemäß der Bartlett-Funktion. b) Vergleich der gemittelten Profile für die unkorrigierte, die nach der Maximum-Methode und nach der Bartlett-Methode korrigierte Linie. Eine Korrektur führt zu einer Verbreiterung von 6,7 %.

Die Bartlett-Funktion führt an der Stelle zu zwei Lösungen für $\chi_{i,\max}$, da der Betrag nur durch Fallunterscheidung oder Quadrieren nach $\chi_{i,\max}$ aufgelöst werden kann. Schließlich wird über die korrigierten Linienprofile aufsummiert. In Abb. 6.11 b) sind die gemittelten Summen für die unkorrigierte Linie, die Korrektur nach dem Maximum und die Korrektur nach Bartlett gegenübergestellt. Hierbei zeigt sich, dass die Auswertemethoden nach Maximum und Bartlett ein deckungsgleiches Ergebnis liefern und von der unkorrigierten, gemittelten Summe abweichen. Die ermittelte Linienbreite mit 96 px nach Maximum / Bartlett ist wider Erwarten breiter als die unkorrigierte, jedoch folgerichtig, da der (quadratische) Mittelwert oder Effektivwert einer Schwingung stets kleiner als ihre Amplitude ist. Für eine Linie homogener Breite ist das Bartlett- und Maximum-Profil (trotz Versetzungen) äquivalent. Bei Linien inhomogener Breiten ist zu erwarten, dass die Maximum-Methode deutlich höhere Abweichungen verursacht und Bartlett die besseren Ergebnisse erzeugt. Zum Vergleich sind in Abb. 6.12 a) die unkorrigierte Aufnahme, die Korrektur nach b) der Maximum-Methode und c) der Bartlett-Methode dargestellt. Die unkorrigierte Aufnahme weist noch nieder- und höherfrequente Schwingungen auf. Die Maximum-Methode kann niederfrequente Schwingungen bereits gut ausgleichen, verursacht aber Versetzungen bei höherfrequenten. Erst die Bartlett-Methode erzeugt ein optisch sehr gutes Bild. In der Vergrößerung zeigt sich hier überraschenderweise ein Schwebungseffekt, der höchstwahrscheinlich aufgrund einer Störung verursacht wird, die

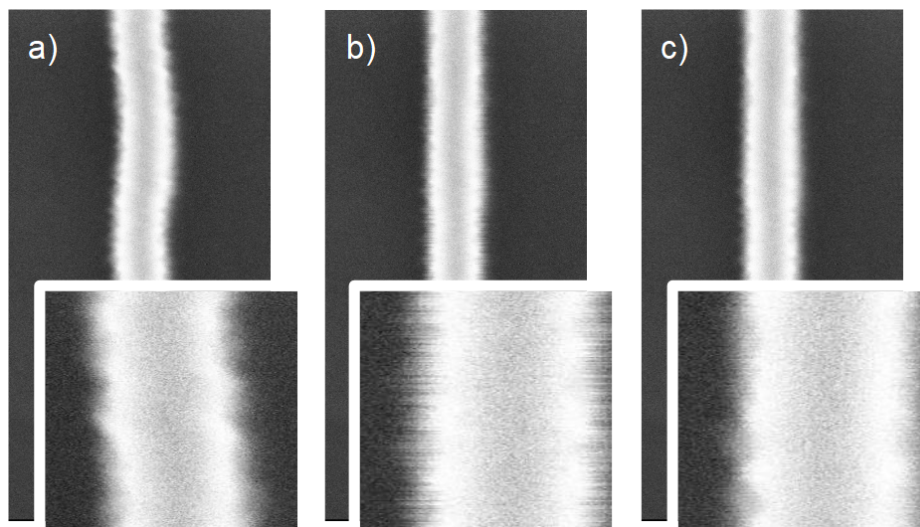


Abb. 6.12 a) Vergleich der unkorrigierten REM-Aufnahme aus Abb. 6.10 a) mit der Korrektur nach b) der Maximum-Methode und c) der Methode nach Bartlett. Der Linienversatz kann nach Bartlett korrigiert werden, die verbleibende Streckung / Stauchung eines Linienprofils hingegen nicht.

im Bereich der Zeilenfrequenz liegt. Die Schwebung induziert im Gegensatz zu den bereits korrigierten Schwingungen keine Verschiebung des Linienprofils, sondern eine Stauchung bzw. Streckung. Durch eine hohe Unschärfe ist die Auswertung jedoch äußerst schwierig und wird an dieser Stelle nicht weiter verfolgt, da der Einfluss auf die Bestimmung der Linienbreite vernachlässigbar klein ist. Man würde erwarten, dass mit der Bartlett-Methode nun eine Möglichkeit bereit steht, sämtliche Strukturen innerhalb einer großen Breitenskala zu analysieren. Doch die Messung der Breite unterliegt einem Skaleneffekt. Strukturen, die in den Größenbereich des Durchmessers des Elektronenstrahls vorstoßen, zeigen ein verändertes Linienprofil. Bei sich angleichender Größe von Strukturbreite und der Breite des auslesenden Elektronenstrahls, können die beiden Kanten des HSQ nicht mehr einzeln mittels Gauß-Profilen aufgelöst werden, sondern verschmelzen zunehmend zu einem. Die Näherung über Rechteckfunktionen ist somit nicht mehr zulässig, denn eine Faltung von zwei Gauß-Funktionen erzeugt keine Dreiecksfunktion, sondern eine Gauß-Funktion. In Abb. 6.13 a) wird eine etwa 4 nm breite Linie dargestellt, die mit relativ starken Schwingungen überlagert wurde. Absolut gesehen ist die Schwingungsamplitude jedoch kleiner als in Abb. 6.12 a). Eine unkorrigierte Liniensumme ist an dieser Stelle nicht sinnvoll und selbst eine Aussage über die Homogenität der Linienbreite nicht möglich. Daher wird zunächst eine weitere Anpassungsmethode für sehr schmale Strukturen (Strukturbreite \approx Elektronenstrahldurchmesser) eingeführt, die Gauß-Funktion

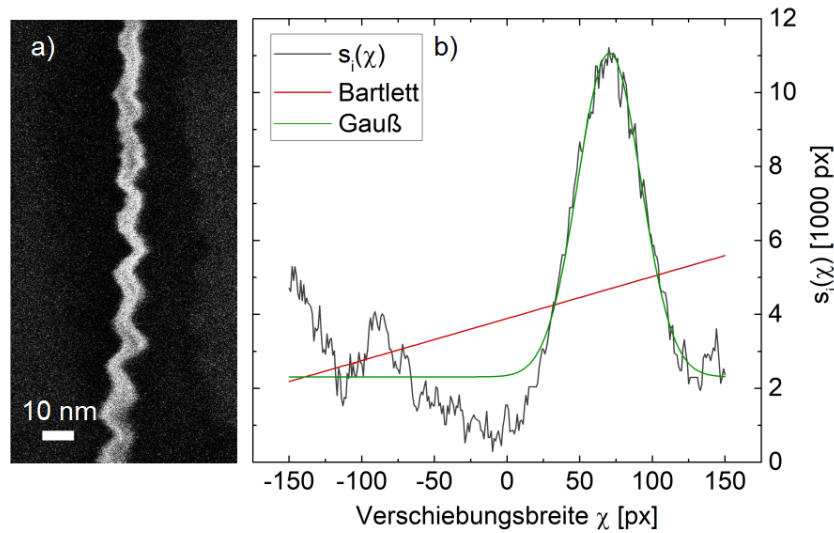


Abb. 6.13 a) Einfluss akustischer Schwingungen mit Amplituden in der Größenordnung der Strukturbreite von etwa 4 nm im REM. b) Korrelationsfunktion $s_i(\chi)$. Eine Anpassung des Profils mittels Bartlett-Methode (rot) ist an dieser Stelle stark fehlerbehaftet und häufig divergierend.

$$s_i(\chi) = \frac{A_i}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\chi - \chi_{i,max})^2}{2\sigma_i^2}} \quad (6.9)$$

mit der Intensität A_i , der Halbwertsbreite σ_i und der Verschiebung $\chi_{i,max}$. Der Verschiebungsvektor \vec{v} setzt sich damit je nach Größe der Struktur entweder durch die Methoden nach Maximum, Bartlett oder Gauß zusammen:

$$v(y_i) = \begin{cases} \max(s_i(\chi)) & (\text{Maximum}) \\ \left. \begin{aligned} &\chi + b_i \left(1 - \frac{s_i(\chi)}{A_i} \right), \chi - \chi_{i,max} < 0 \\ &\chi - b_i \left(1 - \frac{s_i(\chi)}{A_i} \right), \chi - \chi_{i,max} > 0 \end{aligned} \right\} & (\text{Bartlett}) \\ \chi - \sqrt{-2\sigma_i^2 \ln \left(s_i(\chi) \frac{\sigma_i}{A_i} \sqrt{2\pi} \right)} & (\text{Gauß}) \end{cases} \quad (6.10)$$

Eine Korrelationsfunktion der in Abb. 6.13 a) gezeigten Aufnahme ist in Abb. 6.13 b) zu sehen. Zusätzlich sind die beiden Anpassungen nach Bartlett und Gauß eingezeichnet. Zunächst fallen für $s_i(\chi)$ drei Maxima auf. Zwei lokale bei etwa -150 px und 90 px Verschiebungsbreite und schließlich ein globales bei 70 px. Die beiden lokalen Maxima sind durch eine Kontraständerung des umgebenden Graphens bedingt. Das globale Maximum zeigt erst die korrekte Korrelation der beiden HSQ Linienprofile. Die Gauß-

Anpassung beschreibt das globale Maximum sehr gut trotz der Nebenmaxima. Die Bartlett-Methode führt hier zu keinem Ergebnis mehr, da der Anpassungsalgorithmus Verschiebungen größer der Dimension des Bildes ermittelt. Das Gauß'sche Faltungsprofil inkl. der Nebenmaxima ist zu komplex, die Anpassung der (linearen) Bartlett-Funktion nicht erfolgreich. Die resultierenden gemittelten Liniensummen für die jeweiligen Methoden sind in Abb. 6.14 b) vereint. Zunächst zeigen sich jeweils zwei sich ähnelnde Profile. Das Bartlett-Profil weist kaum Abweichungen vom unkorrigierten Profil auf, da nur wenige Profile überhaupt angepasst werden ($\chi_{i,\max}$ größer als der Zeilenvektor x des Bildes werden gleich Null gesetzt). Die anderen beiden sich ähnelnden Profile sind das Maximum- und das Gauß-Profil. Für ersteres treten Versetzungen auf, wie schon in Abb. 6.12 b) gezeigt. Diese Versetzungen verursachen die kleinen Peaks, die über das gesamte Profil verteilt sind. Wie bei den breiten Linien schon angeführt, zeigt die Maximum-Methode auch hier Schwächen bei höherfrequenten Schwingungen. Die Korrektur nach Gauß weist ein fast übereinstimmendes Profil im Vergleich zum Maximum auf. Im Gegensatz dazu ist es jedoch versetzungsfrei und kann die linke Profilkante besser herausstellen. Die korrigierte Aufnahme ist in Abb. 6.14 a) zu sehen und offenbart gegenüber Abb. 6.13 a) sogar Details, die vorher nicht zu sehen waren. Ging man vorher von einer relativ homogenen Linie aus, erkennt man nun, dass die Linie aus Einzelpunkten im Abstand von 4,8 nm besteht, die durch den Intraproximity-Effekt zu einer durchgehenden Linie

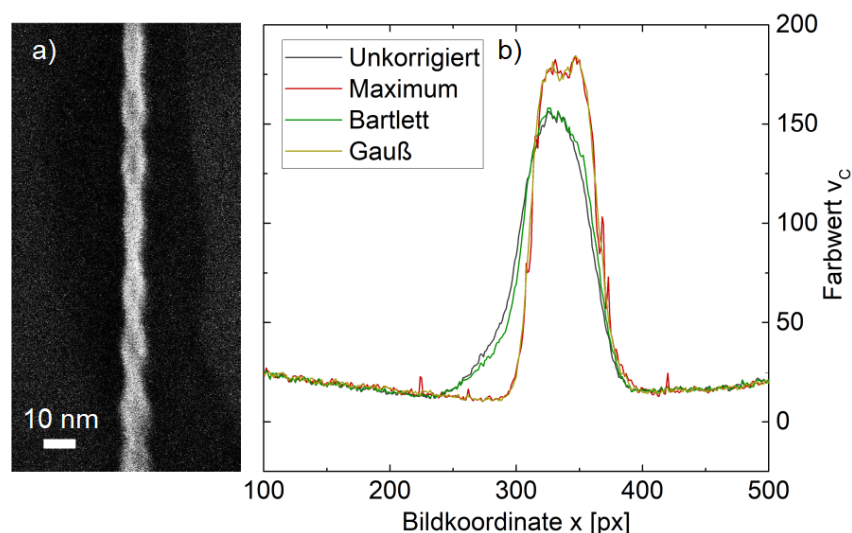


Abb. 6.14 a) Gauß-korrigierte Linie aus Abb. 6.13 a) mit Einzelpunktbelichtung im Abstand von 20 nm. b) Vergleich korrigierter Linienprofile mit dem unkorrigierten Profil. Die Anpassung nach Bartlett schlägt fehl.

belichtet sind. Anhand dieser Auswertemethodiken lassen sich alle experimentell hergestellten Linien(profile) systematisch und exakt charakterisieren. Der besondere Vorteil dieser Methoden liegt in der Möglichkeit, selbst singuläre Ereignisse (wie ein Zufallen einer Tür, elektrischer Impuls beim Einschalten einer Anlage, Sprechschall) sauber aus dem Bild zu extrahieren und es wiederherzustellen. Die Schwingungen müssen nicht zwingend kontinuierlich sein.

6.5 Strukturbreitenbestimmung von Graphen unterhalb der Auflösungsgrenze

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen werden die Dosistests mit den ermittelten Linienbreiten aus Kapitel 6.4 auf die Graphenschicht übertragen. Dies geschieht mit Hilfe von Sauerstoffplasma in einem STS Muiltplex ICP ASE Plasmaätzgerät mit den Ätzparametern

- Plasmaleistung 200 W,
- Sauerstofffluss 40 sccm,
- Druck 4 mTorr,
- Ätzzeit 30 s,
- Plattenleistung 5 W (\cong 20 V Bias), 10 W (\cong 58 V Bias) und 20 W (\cong 104 V Bias).

Der HSQ Lack wird anschließend im HF Bad (1 %, 1 min) entfernt. Die anschließende Analyse der Graphenlinien erfolgt analog zum HSQ über REM-Aufnahmen. Ohne Graphen auf der Probenoberfläche bemerkt man zunächst ein hohes Maß an Aufladung beim Mikroskopieren als Folge des entfernten Graphens. Eine weitere Folge dessen ist die sehr geringe Sichtbarkeit der Graphenstrukturen, die nur schwach im Rauschen zu erkennen sind. Dies ist beispielhaft in Abb. 6.15 a) in Form einer etwa 10 nm breiten Linie gezeigt. Schmalere Linien sind noch kontrastärmer und sehr leicht zu übersehen. Ein großer Nachteil ist die Deposition von Kohlenstoff aus der Restatmosphäre des Mikroskoprezipienten, die durch die hohe Aufladung des Substrats noch begünstigt wird. Bedingt durch die hohe Vergrößerung bei der Aufnahme von Bildern wird an der abgerasterten Stelle besonders schnell viel Kohlenstoff abgeschieden. Das hat zur Folge, dass dieser Ausschnitt im Anschluss an das erste Bild bereits so wenig Kontrast zwischen Graphen und dem abgeschiedenen Kohlenstoff zeigt, dass eine zweite Aufnahme meist

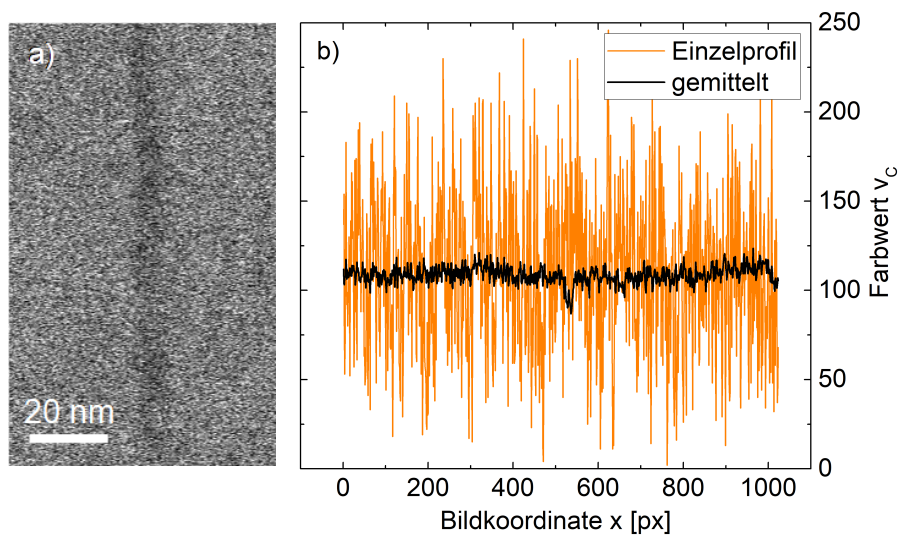


Abb. 6.15 a) Strukturierte Linie aus Graphen mit ~ 10 nm Breite. Sehr schmale Linien sind selbst unter besten Aufnahmebedingungen nur als „Schatten“ wahrnehmbar. b) Vergleich von einzelndem und gemitteltem Linienprofil mit 5 nm Breite. Erst eine Mittelung weist das charakteristische Gauß-Profil auf und kann so mittels Peak-Höhe und Breite ausgewertet werden. Da Graphen im REM-Kontrast dunkler ist als das umgebende Siliziumkarbid, ist der Gauß-Peak nach unten geöffnet.

nicht mehr möglich ist. Daher ist die Aufnahmegeschwindigkeit möglichst hoch gewählt, was jedoch den Nachteil eines niedrigen Signal-Rausch-Verhältnisses mit sich bringt. Ein hoher Rauschanteil macht eine Korrektur von Schwingungen unmöglich. In der Regel lässt sich nicht einmal erkennen, ob überhaupt Schwingungen im aufgenommenen Bild vorhanden sind. Daher wird für die Analyse der Linien auf die Schwingungskorrektur verzichtet, auch da durch das niedrige Signal-Rausch-Verhältnis eine Linienkorrelation sehr schwierig ist. Sämtliche REM-Aufnahmen sind mit 20 kV Beschleunigungsspannung und 30 μm Blende erstellt worden, was in einem Strahldurchmesser von $\sim 4,5$ nm resultiert (gemessen an einer Goldkante mit dem Arbeitsabstand 6 mm). In Abb. 6.15 b) ist der Unterschied zwischen einem Einzelprofil und der gemittelten Summe einer 5 nm breiten Linie zu sehen. Das Einzelprofil besteht fast ausschließlich aus Rauschen, erst nach der Mittelung wird die Linie sichtbar in Form eines (negativen) Gauß-Profiles. Die angepassten Gauß-Funktionen liefern drei für die weitere Analyse genutzte Parameter – die Halbwertsbreite, die Peak-Höhe und die Peak-Fläche. Da Graphen im strukturierten Zustand im Gegensatz zu HSQ keine Kantenaufladung aufweist, wird die Linienbreite über die Halbwertsbreite bestimmt. Peak-Höhe und Peak-Fläche sind abhängig vom eingestellten Kontrast und daher als relative Größe zu verstehen. Die resultierenden

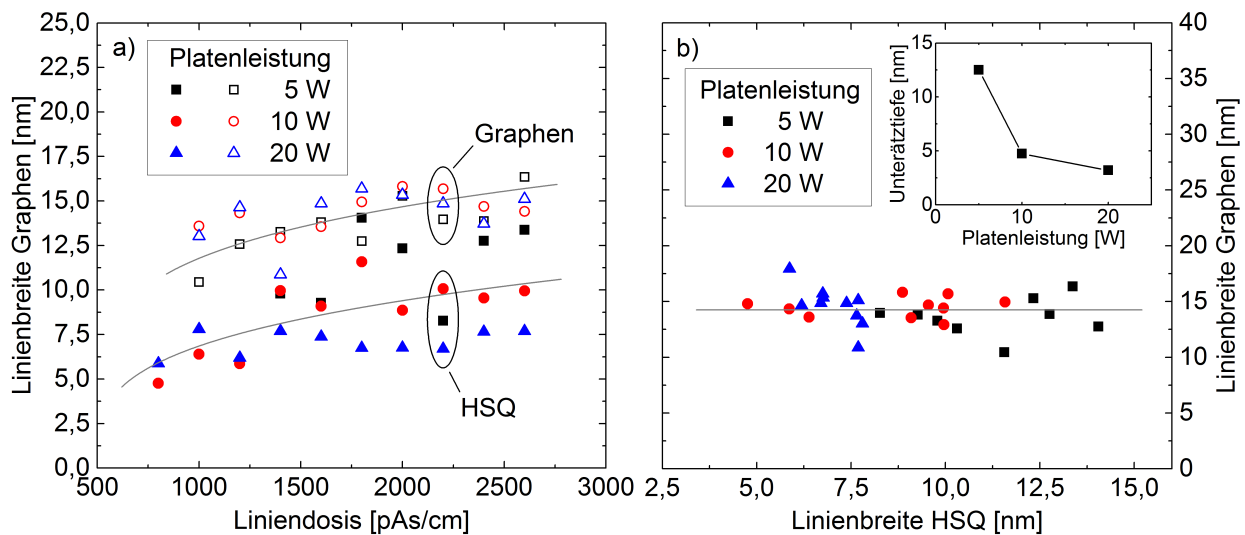


Abb. 6.16 a) Dosisabhängigkeit der Linienbreite der HSQ Ätzmaske sowie des strukturierten Graphens für drei verschiedene Plattenleistungen. b) Linienbreite des Graphens in Abhängigkeit der HSQ-Linienbreite für die drei Plattenleistungen sowie die Unterätztiefe als Funktion der Plattenleistung (eingefügtes Diagramm).

Linienbreiten sind für die drei Plattenleistungen in Abb. 6.16 a) zusammengefasst und die tendenzielle Abhängigkeit von der Dosis durch eine Kurve angedeutet. Im Mittel führt eine Erhöhung der Plattenleistung zu einer Verbreiterung der Linie, was auf eine Reduzierung des isotropen Anteils beim Ätzen zurückzuführen ist (siehe eingefügtes Diagramm in Abb. 6.16 b)). Zum direkten Vergleich sind die zugehörigen Linienbreiten des HSQs abgebildet. Auffällig hierbei ist, dass die mittlere HSQ Linienbreite nur etwa halb so groß ist wie die des Graphens. Es wäre jedoch das Gegenteil zu erwarten gewesen, da aufgrund des angelegten Bias die maximale Strukturbreite durch die Ätzmaske / das HSQ definiert sein sollte. Eine Korrelation der strukturierten Graphenlinien mit der HSQ-Linienbreite führt wiederum zu dem Ergebnis, dass die Linienbreite des Graphens nicht von der des HSQs abhängt, sondern um einen Mittelwert von 14,3 nm schwankt. Dieses Verhalten ist ein Indikator dafür, dass die Auflösungsbeschränkung des REM erreicht ist. Obwohl bereits Linienbreiten von HSQ mit bis zu 5 nm nachgewiesen sind, liegt die Auflösungsgrenze bei Graphen plötzlich beim dreifachen Wert. Die Ursache hierfür liegt in Aufladungseffekten begründet. Vor der Strukturierung wird die überschüssige Ladung über das vollständig die Oberfläche bedeckende Graphen abgeleitet. Die Bildgebung erfolgt damit hauptsächlich durch die hochenergetischen BSE1-Elektronen, die oberflächennah elastisch zurückgestreut werden. Nach der Strukturierung fehlt diese leitende Schicht auf der SiC-Oberfläche und das freigelegte semi-isolierende SiC lädt sich lokal auf. Die

Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit dem aufgeladenen Substrat führen zu einem starken Anstieg der BSE2-Elektronen, deren Anteil an der Bildgebung damit steigt. Da die BSE2-Elektronen aber aus einem größeren Oberflächenradius austreten, sinkt gleichzeitig die Auflösung. Dieser Effekt führt allerdings dazu, dass keine kleineren Strukturen aufgelöst werden können als der Durchmesser des BSE2-„Strahls“. An diesem Punkt ist es notwendig, sich die angepassten Gauß-Profile genauer anzusehen. In den Abb. 6.17 sind a) die Peak-Fläche und b) die Peak-Höhe in Abhängigkeit der Linienbreite des Graphens und der Plattenleistung dargestellt. Die Daten aus Abb. 6.16 wurden um größere Linienbreiten zwischen 17 und 43 nm ergänzt, die als Referenz dienen und die korrekte Abhängigkeit oberhalb der Auflösungsgrenze aufzeigen sollen. Zu beachten ist, dass beide Datensätze zu unterschiedlichen Zeitpunkten entstanden sind und dadurch einen unterschiedlichen Kontrast aufweisen, d.h. sie sind nicht direkt vergleichbar. Innerhalb eines Datensatzes gilt jedoch ein konstanter Kontrast für alle Aufnahmen um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die ermittelten Flächen der Gauß-Funktionen häufen sich um einen Punkt von etwa 14,3 nm Breite und 700 nm Fläche. Eine näherungsweise

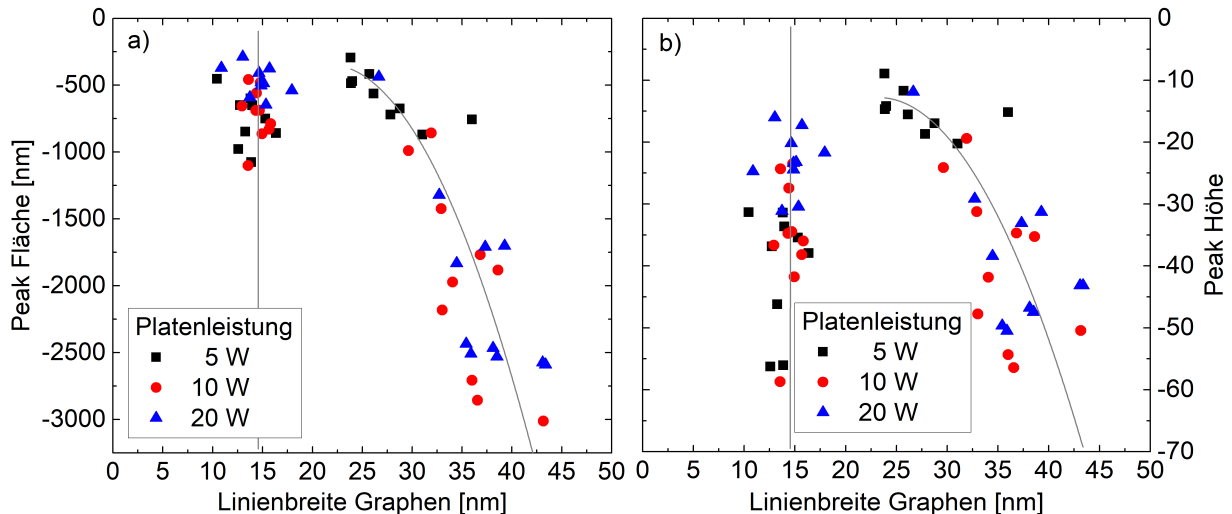


Abb. 6.17 a) Peak-Fläche als Funktion der Linienbreite Graphens für drei unterschiedliche Plattenleistungen. Breite Linien weisen noch eine klare Abhängigkeit von der Breite auf, wohingegen schmale Linien um einen Häufungspunkt bei konstanter Breite von etwa 15 nm streuen. Niedrige Plattenleistungen führen durch einen höheren isotropen Anteil zu schmalen Graphenlinien bei breiten Strukturen. Bei den schmalen Linien ist keine Abhängigkeit mehr erkennbar. b) Peak-Höhe als Funktion der Linienbreite für die jeweiligen Plattenleistungen. Breite Linien zeigen eine ähnliche Abhängigkeit auf wie in a), schmale hingegen eine breite Verteilung bei konstanter Linienbreite.

parabolische Abhängigkeit, wie für breite Linien zu sehen, bildet sich nicht aus. Betrachtet man hingegen die Peak-Höhe zeigt sich, bedingt durch die Kontrastanpassung, eine ähnlich gute Skalierung der schmalen wie der breiten Linien. Für breite Linien zeigt sich auch hier wieder eine näherungsweise parabolische Abhängigkeit, obwohl hier eine konstante Peak-Höhe zu erwarten wäre. Es lässt sich somit feststellen, dass die breiten Linien etwa gleich in Peak-Höhe und -Fläche skalieren, schmale jedoch nicht. Um die Ursache dieses Phänomens zu finden, wird der Vorgang der Bildgebung selbst nachgestellt und beide Parameter simuliert. Geometrisch vereinfacht betrachtet, kann eine Graphenlinie als Rechteckprofil im Querschnitt angesehen werden. Basierend auf dem Materialkontrast aus Abb. 6.17 b) wird die Höhe des Profils auf 60 festgelegt. Bei der Aufnahme des Bildes rastert der Elektronenstrahl über das Rechteckprofil. Das Ergebnis ist die Faltung des Rechteckprofils (hier 12 nm breit) mit dem Gauß-Profil (Halbwertsbreite 4,5 nm). Dies ist im eingefügten Diagramm in Abb. 6.18 b) zu sehen. Die Breite des Rechteckprofils ist eine Laufvariable und wird von 1 ... 100 nm iteriert. Für die beiden Strahldurchmesser von 4,5 nm (entspricht BSE1) und 14,3 nm (entspricht BSE2) werden die Faltungen berechnet und die Höhen und Halbwertsbreiten der gefalteten Strukturen bestimmt. In Abb. 6.18 a) sind die Ergebnisse der Simulationen der Halbwertsbreite in

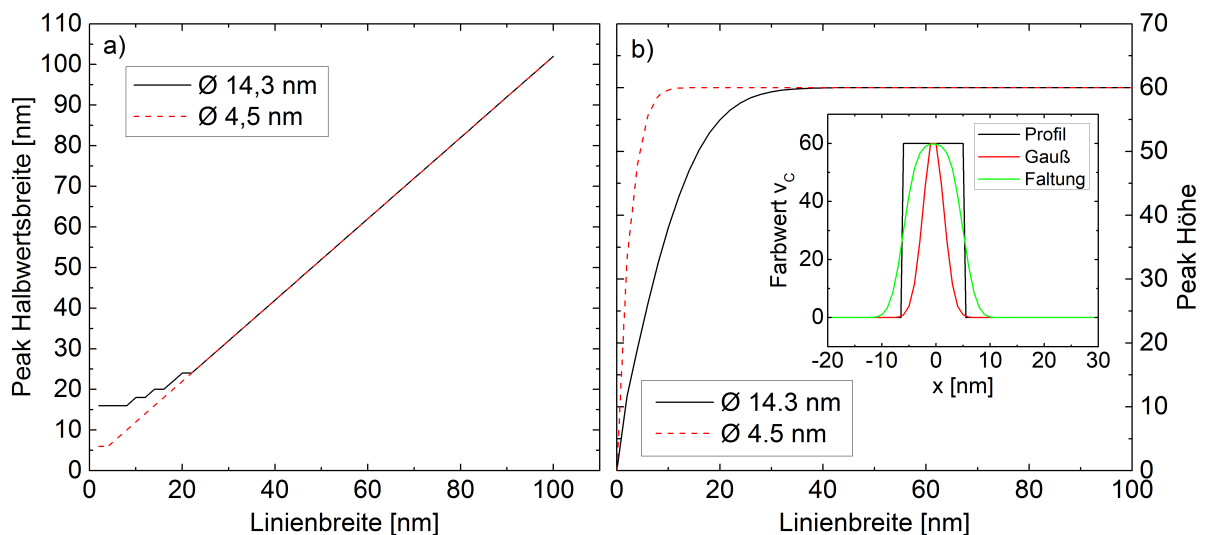


Abb. 6.18 a) Simulierte Abhängigkeit der Halbwertsbreite eines mit einer Gauß-Verteilung gefalteten Rechteckprofils mit den Strahldurchmessern von 4,5 (BSE1) und 14,3 nm (BSE2). b) Simulierte Abhängigkeit der Peak-Höhe eines mit einer Gauß-Verteilung gefalteten Rechteckprofils. Ein Faltungsbeispiel ist im Diagramm eingefügt, welches das Rechteckprofil (schwarz), den Gauß'schen Elektronenstrahl (rot) und das Faltungsergebnis (grün) aus beidem zeigt.

Abhängigkeit der Breite des Rechtecks / der Linie dargestellt. Dabei fällt auf, dass für beide Strahldurchmesser Halbwertsbreite und Linienbreite bis zu einem Schwellwert (etwa der Strahldurchmesser) 1:1 skalieren. Unterhalb des jeweiligen Schwellwerts ist die Halbwertsbreite konstant und spiegelt exakt das Verhalten aus Abb. 6.16 b) wider. Die Stufen im Bereich des Schwellwerts sind ein Artefakt der Berechnung in 1 nm Schritten. Aus dieser Simulation ist ersichtlich, dass die kleinere Struktur immer die größere abtastet. Da die Intensität eines Signals (in integraler Form) abhängig von der Fläche ist, kann bei einer sinkenden Linienbreite und nachweislich konstanter Halbwertsbreite nur noch die Höhe des Signals abnehmen. Dies ist in Abb. 6.18 b) gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Höhe bis zum Schwellwert für beide Strahldurchmesser erwartungsgemäß konstant ist und wie bereits festgestellt, unterhalb dessen die Höhe stark abnimmt. Allerdings entspricht der Schwellwert der Höhe nicht dem Schwellwert der Fläche mit rund 14 nm, sondern ist doppelt so groß. Damit tritt bereits deutlich oberhalb der Breite des Strahldurchmessers eine Abnahme der Höhe auf. Dies ist eine direkte Folge des Shannon-Nyquist-Abtasttheorems, wodurch eine Unterabtastung zu Artefakten nach der Faltung führt²⁰⁸. Die Tatsache erklärt damit auch die Abhängigkeit breiter Linien von der Peak-Höhe in Abb. 6.17 b). Mit Kenntnis der Abhängigkeiten von Fläche und Höhe des

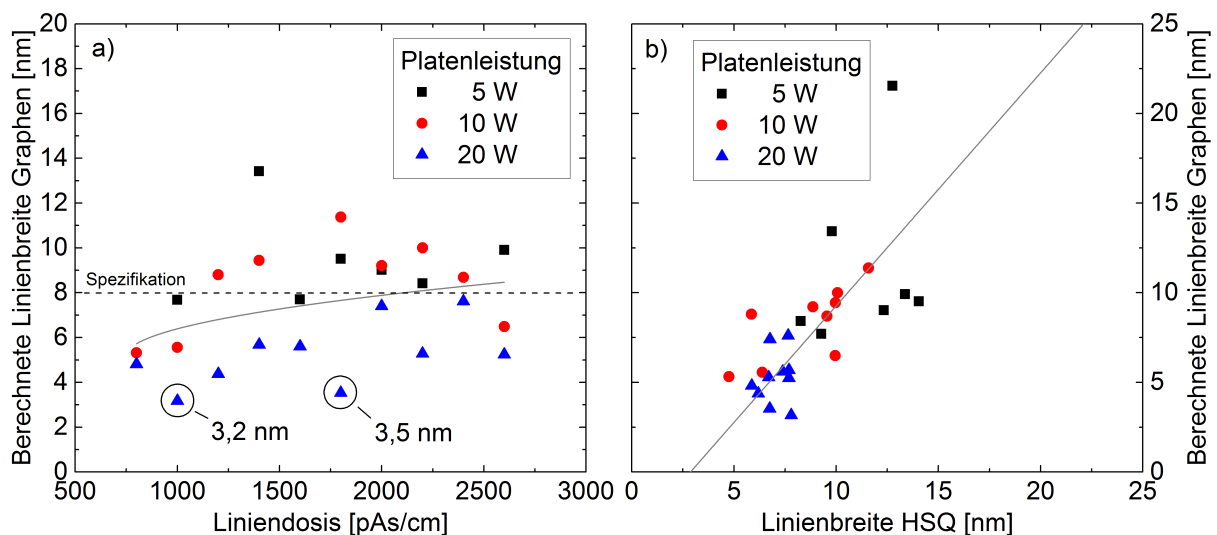


Abb. 6.19 a) Berechnete tatsächliche Linienbreite des Graphens in Abhängigkeit der Liniendosis. Die ursprüngliche Dosisabhängigkeit aus Abb. 6.16 a) wurde erhalten. Die tatsächliche Breite ist damit erwartungsgemäß kleiner als die des HSQs. Die kleinsten erreichten Linienbreiten sind 3,2 und 3,5 nm. Spezifiziert ist die Raith 150 Elektronenstrahlithografieanlage für 8 nm. b) Korrelation der Linienbreite des HSQs und der berechneten Linienbreite des Graphens.

Gauß-Profils als Funktion der Linienbreite lassen sich nun die tatsächlichen Linienbreiten daraus bestimmen. In Abb. 6.19 a) sind die berechneten Breiten der Graphenlinien in Abhängigkeit ihrer Liniendosis zu sehen. Die schmalsten Linien wurden mit 3,2 und 3,5 nm strukturiert, was angesichts der Spezifikation von 8 nm der Raith 150 Lithografieanlage sehr gute Werte darstellen. Mit einer solch niedrigen Linienbreite ist eine Bandlücke von 0,2 ... 0,4 eV realisierbar⁵. Im Mittel korreliert nun auch die Abhängigkeit der Plattenleistung von der Linienbreite mit der des HSQs in Abb. 6.16 a), was zuvor umgekehrt war. Die Korrelation von HSQ-Linienbreite zu Graphenlinienbreite ist deshalb noch abschließend in Abb. 6.19 b) dargestellt. Im Vergleich zu Abb. 6.16 b) ist hier nun auch eine direkte Proportionalität ersichtlich. Durch die Extrapolation der linearen Regression ergibt sich eine HSQ-Breite von etwa 3 nm bei verschwindender Graphenbreite die als Unterätztiefe sehr gut mit den an breiteren Linien gemessenen Werten aus Abb. 6.16 b) übereinstimmt. Mittels AFM wurde versucht, dieses Ergebnis zu validieren, doch sind mit AFM keine Breiten kleiner als 7 nm nachweisbar. Wie bereits beschrieben, tastet die kleinere Struktur die größere ab, was bedeutet, die Graphenlinie vermisst die AFM-Spitze. Das führt letztendlich nicht zu einer Abbildung der Linie, sondern der AFM-Spitze im Höhenprofil. Da die genaue Topologie der Spitze allerdings unbekannt ist, ließ sich auf diesem Weg keine Linienbreite mittels AFM extrahieren.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde zunächst ein Überblick über die Besonderheiten der Elektronenstrahlolithografie auf (semi-)isolierenden Substraten wie Siliziumkarbid oder Glas gegeben. Anschließend wurde gezeigt, dass die Korrelation der HSQ Dicke mit dem REM-Kontrast eine schnelle Bestimmung der Basisdosis über REM-Aufnahmen ermöglicht. Bei der Vermessung von HSQ Strukturen konnte nachgewiesen werden, dass durch Streueffekte an den Kanten eine angepasste Auswertemethodik zur korrekten Strukturbreitenbestimmung benötigt wird. Der systematische Fehler kann andernfalls bis 250 % betragen. Eine Messung über die Halbwertsbreite ist für HSQ nicht zulässig. Der Einfluss von Vibrationen auf breite und schmale Linienstrukturen wurde untersucht und Korrekturmaßnahmen erarbeitet und vorgestellt. Skaleneffekte bei der Approximation der

Strukturen (Rechteck- und Gauß-Profil) sind aufgezeigt worden. Die mittels HSQ als Ätzmaske strukturierten Graphenlinien bildeten zunächst die Auflösungsbegrenzung des Rasterelektronenmikroskops ab. Unter Zuhilfenahme von Simulationen konnte die Begrenzung umgangen und die tatsächliche Linienbreite berechnet werden. Die kleinsten erreichten Breiten sind 3,2 und 3,5 nm.

7 Three Terminal Junctions als Gleichrichter und Verstärker

Der Fortschritt in der Prozessierung und Strukturierung von elektronischen Bauelementen erlaubt die Entwicklung neuer Konzepte wie z.B. Strukturen auf Basis von Quantenpunkten²⁰⁹, Einzelelektronentransistoren²¹⁰ oder des Tunneleffekts²¹¹. Eines dieser Konzepte beschreiben die Three Terminal Junctions (TTJ)²¹², die aus einem Kreuzungspunkt von drei Kanälen bestehen (siehe Abb. 7.1). Ursprünglich Gegenstand der Untersuchung an optischen Wellenleitern, wurden schnell auch anhand von elektronischen Bauelementen auf Basis von Kohlenstoffnanoröhren²¹³ und III-V-Halbleitern²¹⁴ die nichtlinearen Eigenschaften dieses Bauelementtyps nachgewiesen. Das Besondere an TTJs ist die Multifunktionalität zum einen als Gleichrichter als auch als Transistor²¹⁵. Diese beiden Funktionen sind an die Art der elektrischen Verschaltung gekoppelt und abhängig von der Geometrie. Grundsätzlich werden zwei Arten von TTJs unterschieden, T-TTJs und Y-TTJs (siehe jeweils Abb. 7.1 a) und b)). Beiden gemein ist

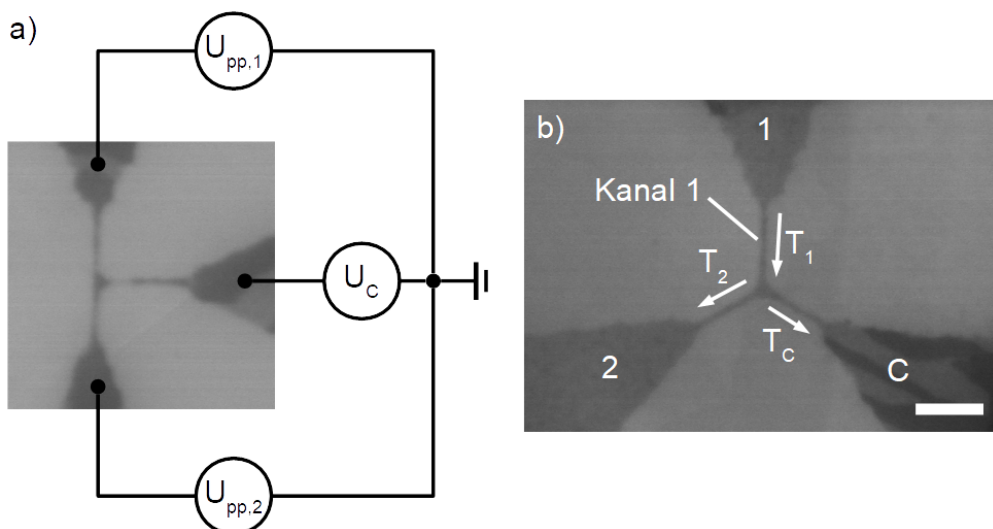


Abb. 7.1 a) TTJ im T-Design mit eingefügtem Schaltbild zur elektrischen Vermessung der Kennlinien. Die Push-Pull-Spannungen $U_{pp,1}$ und $U_{pp,2}$ sind betragsmäßig gleich, vom Vorzeichen her jedoch verschieden. Im symmetrischen Bauelement sollte am Zentralkontakt die Spannung $U_c = 0\text{ V}$ zu erwarten sein, da bei diffusivem Transport das elektrische Potenzial hier Null ist. b) TTJ im Y-Design zum Vergleich, Skala 200 nm. Ladungsträger können ausgehend von Kontakt 1 entweder zu Kontakt 2 oder C gelangen.

die Ansteuerung über zwei Kontakte (1 und 2) sowie einem Zentralkontakt (C). Aus Symmetriegründen bildet beim T-TTJ der horizontale Kanal den Zentralkontakt, beim Y-TTJ ist die Zuweisung beliebig, da der Winkel zwischen den Kanälen 120° beträgt.

Im Vergleich zum vorhergehenden Kapitel sind bei der Bauelementeprozessierung zusätzliche Prozessschritte nötig, für TTJs und SG-FETs (siehe Kapitel 8) gleichermaßen. Die einzelnen Lithografiemasken für die vollständige Belichtung einer Struktur werden an Justiermarken ausgerichtet. Diese werden in einem ersten Schritt vor der eigentlichen Strukturierung mittels Standardlithografieprozessen auf Basis von PMMA und nachfolgender Metallisierung aufgebracht. Infolgedessen sind prozessbedingte Einflüsse auf die Struktur(-eigenschaften) durch die Exposition mit Lacken und Lösungsmitteln als auch die Strukturierung zu berücksichtigen, wie

- etwaige Lackreste (insbesondere im Bereich der Monolagenbedeckung, schwer nachweisbar im REM), Änderung von Adsorbaten oder deren Konzentration (z.B. Reduktion der Fluorverbindungen durch die Probenschachtel, Adsorption von Wasser aus der Umgebung oder verbliebene Lösungsmittelreste) führen zu einer Änderung des Fermi-Niveaus,
- Änderung der Dehnung / des Dehnungstyps (z.B. Übergang von biaxialer Dehnung zu uniaxialer oder umgekehrt bei der Strukturierung) führt zu einer Änderung der Bandstruktur,
- mögliche Interkalation durch Sauerstoffplasma oder durch Wasserstoff im HF Bad durch Diffusion bei niedrigen Strukturbreiten (insbesondere bei druckverspannten Schichten und auftretender Delamination).

Daher sind die Erkenntnisse zu den hergestellten Schichten aus den vorhergehenden Kapiteln nur bedingt anwendbar. Durch die genannten Unsicherheiten während und nach der Prozessierung der Nanostrukturen verbleibt die Schichtdicke als einzige gesicherte Größe für die Klassifizierung der Bauelemente.

7.1 Funktionsprinzip der Gleichrichtung im TTJ

Zur Messung des Gleichrichtungseffekts im TTJ wird das Bauelement gemäß Abb. 7.1 a) verschaltet. Dazu wird an die Kontakte 1 und 2 eine elektrische Gleichspannung $U_{pp,max}$ (Push-Pull) angelegt, betragsmäßig gleich, jedoch von entgegengesetztem Vorzeichen und symmetrisch zwischen $-U_{pp,max}$ und $+U_{pp,max}$ variiert. In einem symmetrischen TTJ mit diffusivem Transport würde man erwarten, dass am Kreuzungspunkt das elektrische Potenzial Null herrscht und keine Spannung am Kontakt C gemessen werden kann. Tatsächlich lässt sich jedoch bei Elektronenleitung eine negative und bei Löcherleitung eine positive Spannung U_C beobachten. Bedingt durch den Strom zwischen den Kontakten 1 und 2 besitzt ein Elektron beziehungsweise Loch sowohl im diffusiven als auch im ballistischen Regime die Möglichkeit, ausgehend von Kontakt 1 entweder Richtung Kontakt 2 oder Kontakt C zu streuen. Der Strom I_C in Richtung Kontakt C setzt sich unter der Annahme des ballistischen Transports aus den Transmissionswahrscheinlichkeiten für die einzelnen Pfade zusammen²¹⁶:

$$I_c = \frac{2q_{el}}{h} \left[\int N_c(E) - R_{cc}(E) f(E - E_c, T) dE - \sum_{i=1,2} \int T_{ci}(E) f(E - E_i, T) dE \right], \quad (7.1)$$

mit N_c als Zahl der besetzten Zustände, R_{ii} und T_{ii} als Reflexions- und Transmissionswahrscheinlichkeit der Ladungsträger am Kreuzungspunkt. Die Transmission vom Kontakt i in den Kontakt j ist dabei gegeben durch

$$T_{i,j,k}(E) = \frac{h}{4q_{el}^2} [G_i(E) + G_j(E) - G_k(E)], \quad (7.2)$$

mit $i \neq j \neq k = \{C, 1, 2\}$ und den Leitfähigkeiten $G_i(E)$ der jeweiligen Kanäle zwischen Kontakt i und Kreuzungspunkt. Für den symmetrischen TTJ heben sich G_1 und G_2 auf und die Transmissionswahrscheinlichkeit für den Kanal C ist proportional zu seiner Leitfähigkeit. Damit ist auch der Winkel zwischen Kontakt 1 und 2 irrelevant und T-TTJ wie Y-TTJ verhalten sich gleich. Durch Anlegen der Push-Pull-Spannung und Streuung von Ladungsträgern in den Kanal C ändert sich das Fermi-Niveau und damit die Leitfähigkeit. Für kleine Spannungen U_{pp} lässt sich damit die Spannung am Zentralkontakt entwickeln²¹⁶:

$$U_c = - \frac{e \int G_c(E) \frac{\partial^2 f(E - E_F, T)}{\partial E^2} dE}{2 \int G_c(E) \frac{\partial f(E - E_F, T)}{\partial E} dE} U_{pp}^2 + O(U_{pp}^4) \approx - \frac{K}{2} U_{pp}^2. \quad (7.3)$$

In erster Näherung ist U_c damit quadratisch von der Push-Pull-Spannung abhängig und stets negativ. Auf Basis dieser Charakteristik ist es z.B. möglich, ein AND oder OR Gatter zu realisieren²¹⁷. Ist die elektrische Leitfähigkeit eine lineare Funktion der Spannung im Kanal, erlaubt Gleichung (7.3) im ballistischen Regime die Bestimmung des Fermi-Niveaus über $E_F = -(2\kappa)^{-1}$.

7.2 Gleichrichtungseffekt im Graphen-TTJ

Die im Folgenden diskutierten Strukturen wurden mit dem im vorhergehenden Kapitel vorgestellten Top-Down-Verfahren hergestellt. Die elektrische Charakterisierung erfolgte an einem Dreispitzenmessplatz des Typs Keithley 4200. Die Besonderheit der TTJs besteht darin, dass sie vollständig aus Graphen bestehen, somit keine Schottky-Charakteristik oder Oberflächendiffusion der Kontaktmetalle nach der Kontakttemperung die elektrischen Eigenschaften beeinflusst. Die Messungen sind an Luft und bei Raumtemperatur durchgeführt.

Im realen Bauelement, insbesondere bei Strukturbreiten im Bereich von 10 nm, ist der Einfluss von Kantenstreuung und Inhomogenitäten in der Strukturbreite nicht vernachlässigbar. Dies führt zu einer Abweichung der Leitfähigkeiten $G_{1,2}$, die sich als Asymmetrie im Ausgangskennlinienfeld in Form einer halbseitig verschobenen Parabel in Abb. 7.2 a) äußert. Jede Kennlinie umfasst dabei eine Vorwärts- und Rückwärtsmessung ausgehend von +2 V U_{pp} . Über eine Variation von $U_{pp,1,max}$ bei unverändertem $U_{pp,2,max}$ lässt sich die Asymmetrie der Leitfähigkeiten der Kanäle 1 und 2 einstellen. Für $U_{pp,1} < U_{pp,2}$ und kleine Spannungen $U_{pp,2}$ steigt die Wahrscheinlichkeit der Transmission von Ladungsträgern aus Kontakt 2 in den Zentralkontakt. Nach dem 1. Kirchhoff'schen Gesetz muss die Summe aller Ströme im Kreuzungspunkt gleich Null sein, was nur zutrifft, wenn das Potenzial im Zentralkontakt sinkt. Dadurch entsteht eine positive Spannung am Zentralkontakt bis ein höheres $U_{pp,2}$ diese kompensiert. Durch Anlegen einer dynamischen Push-Pull-Spannung führt der Gleichrichtungseffekt im TTJ zu einer effektiven

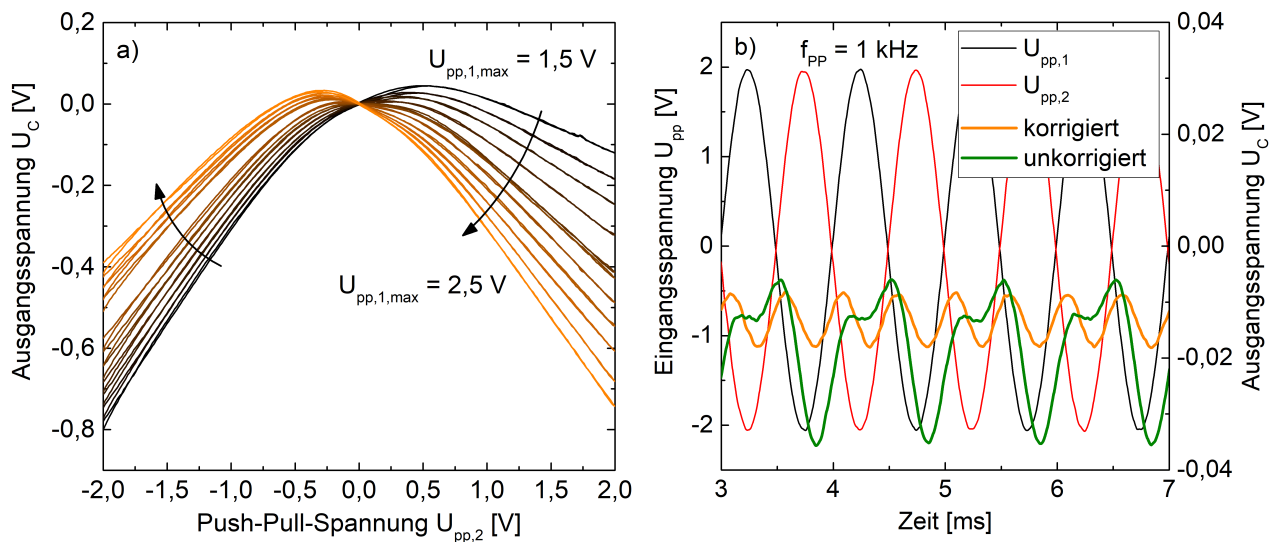


Abb. 7.2 a) Ausgangskennlinienfeld eines T-TTJs mit einer leichten Asymmetrie in den Kanälen 1 und 2. Eine Korrektur der Push-Pull-Spannung $U_{pp,1}$ kann den Unterschied in der Ausgangsspannung für $U_{pp,2} = \pm 2 \text{ V}$ im Kanal ausgleichen und einen symmetrischen Verlauf herstellen ($U_C(+2 \text{ V}) = U_C(-2 \text{ V})$). b) Angelegte Wechselspannungen $U_{pp,1} = -U_{pp,2} = 2 \text{ V}$ führen am Zentralkontakt zu einer Wechselspannung U_C doppelter Frequenz. Im asymmetrischen Fall (unkorrigiert bei $U_{pp,1} = 2,02 \text{ V}$) dominiert die Halbwelle von Kontakt 1 und die Halbwelle von Kontakt 2 wird unterdrückt. Nach Korrektur ($U_{pp,1} = 1,37 \text{ V}$, $U_{pp,2} = 2,0 \text{ V}$) entsteht ein gleichförmiges Wechselspannungssignal am Zentralkontakt.

Frequenzverdopplung (siehe Abb. 7.2 b)). Die Wechselspannung $\hat{U} = 2 \text{ V}$ mit Frequenz $f_{pp} = 1 \text{ kHz}$ führt im Ausgangssignal zu einer Überlagerung der beiden gleichgerichteten Halbwellen aus Kontakt 1 und 2. Im asymmetrischen Bauelement kommt es aufgrund der ungleichen Amplituden zu einer Charakteristik (grün), die die jeweiligen Transmissionswahrscheinlichkeiten widerspiegeln. Nach Korrektur der Asymmetrie durch Absenkung von $U_{pp,1}$ (orange) gleichen sich die Amplituden an und ein gleichförmiges Wechselspannungssignal entsteht. Die beobachtbare Phasendifferenz zwischen Eingangssignal und beiden Ausgangssignalen wird durch die Kapazitäten des Messaufbaus verursacht, in Simulationen wird dieser Effekt nicht gefunden²¹⁸. Aufgrund fehlender Impedanzanpassung ist die Dämpfung der Amplituden im Vergleich zu Abb. 7.2 a) hoch, jedoch für den Nachweis der Frequenzverdopplung nicht relevant. Der Stromfluss im TTJ wird maßgeblich durch G_1 und G_2 gesteuert. Durch die hohe Potenzialdifferenz zwischen den Kontakten 1 und 2 fließt zwischen beiden auch der größte

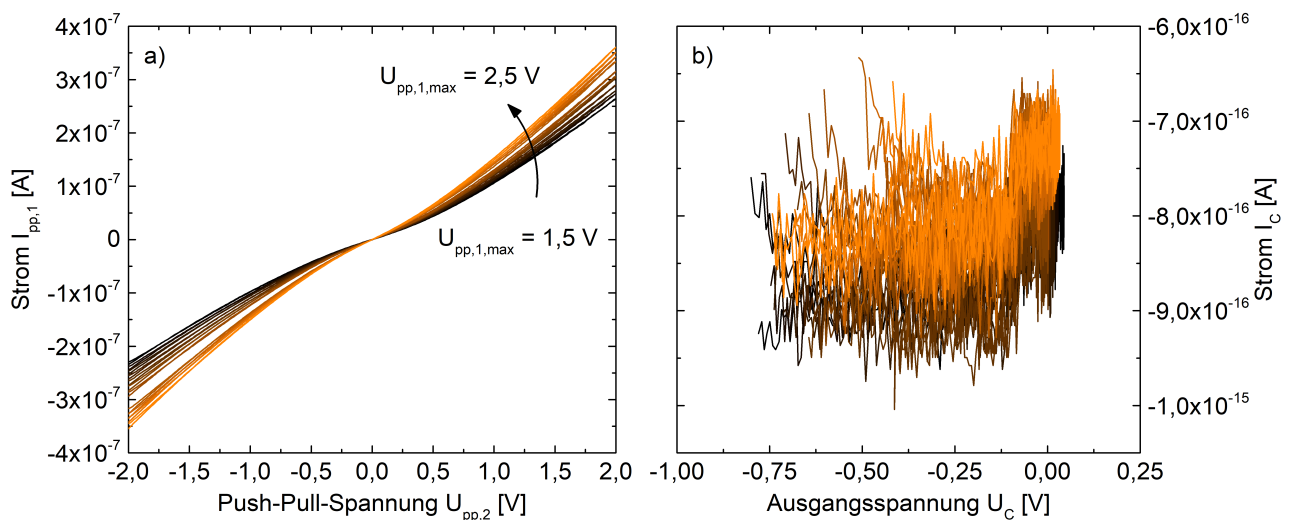


Abb. 7.3 a) Kennlinienfeld des Stroms $I_{pp,1}$ als Funktion der Spannung $U_{pp,2}$ für unterschiedliche $U_{pp,1,max}$. Durch Coulomb-Barrieren am Kontakt-Kanal-Übergang weichen die Kennlinien von einer linearen Ohm'schen Abhängigkeit ab. b) Strom-Spannungs-Kennlinie des Zentralkontakts (Farbkodierung wie in a)).

Strom. Die Strom-Spannungscharakteristik des TTJs aus Abb. 7.2 a) ist in Abb. 7.3 für a) den Strom $I_{pp,1}$ und b) den Strom in I_c dargestellt. Der Stromverlauf ist für alle Variationen von $U_{pp,1}$ nichtlinear und weist eine Schottky-Charakteristik auf, obwohl kein Metall-Halbleiterübergang vorhanden ist. Eine Erklärung hierfür ist, dass die Elektronen auf ihrem Weg zum Kanal an den Kanten des Kontaktes streuen und so die Reflexion innerhalb des Kegels gegenüber der Transmission in den Kanal überwiegt. Durch das angelegte elektrische Feld baut sich am Übergang von Kontakt zum Kanal eine Coulomb-Barriere durch Ladungsakkumulation auf, die zu einem Verhalten ähnlich eines Schottky-Kontakts führt. Die Höhe der Coulomb-Barriere hängt von der Reflexionswahrscheinlichkeit und damit vom Öffnungswinkel des Kontakts ab. Hohe Öffnungswinkel führen zu sinkender Transmission in den Kanal, da die Elektronen in den Kontakt zurück reflektiert werden und sich so die Barriere vergrößert. Kleine Öffnungswinkel resultieren zwar in einer Absenkung der Barrierenhöhe, jedoch auch zu höheren parasitären Widerständen und sinkendem $G_{1,2}$. Der Strom I_c , der in den Zentralkontakt transmittiert wird, ist im Vergleich zu I_{pp} deutlich niedriger bedingt durch die hohe Ohm'sche Last bei der Spannungsmessung von etwa $1 \text{ G}\Omega$. Die Charakteristik der Kennlinien in Abb. 7.3 b) gleicht dem Ladestrom einer Kapazität mit $i(t) = C \dot{u}$. Im parabolischen Bereich der Ausgangsspannung ($-0,25 \text{ V} \leq U_c \leq 0 \text{ V}$) ist der Anstieg des Stroms linear, bei linearer Änderung von U_c ist der Strom konstant.

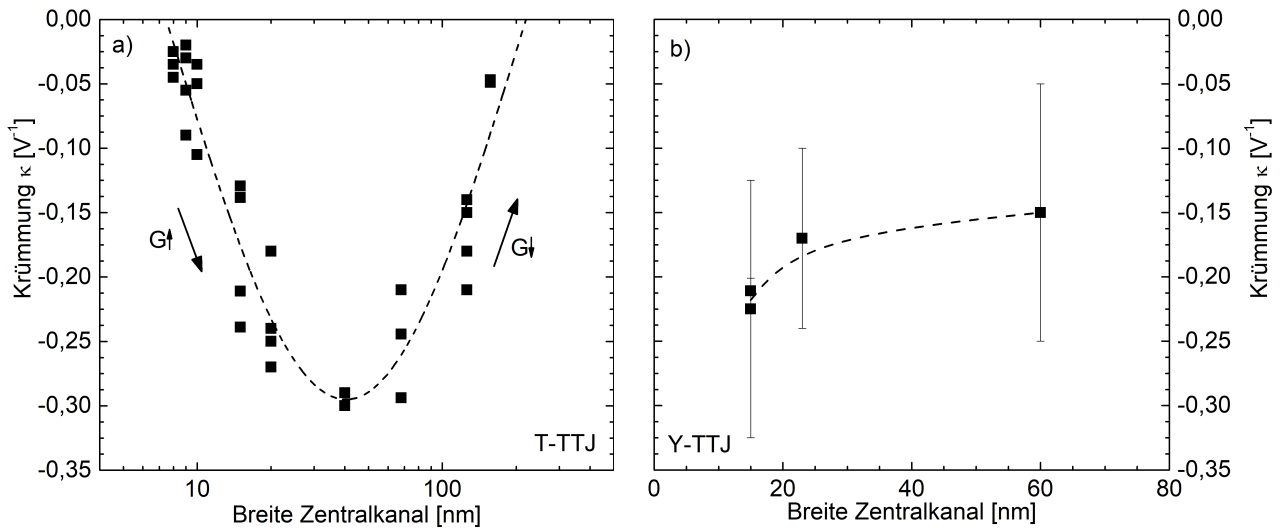


Abb. 7.4 Abhängigkeit der Krümmung der Ausgangsspannung von der Breite des Zentralkanals im a) T-TTJ und b) Y-TTJ. Beim T-TTJ zeigt sich eine logarithmische Normalverteilung der Krümmungen mit einem Minimum bei 40 nm. Die Krümmungen der Y-TTJs weisen hohe Streuungen auf und wurden gemittelt.

Bei der Herleitung des Gleichrichtungseffekts wurde in Gleichung (7.3) gezeigt, dass die Leitfähigkeit des Zentralkontakts ein wichtiger Einflussfaktor für die Ausgangskennlinie ist. Der günstigste Weg, die Leitfähigkeit zu steuern, ist die Änderung der Breite des Zentralkanals. Abb. 7.4 a) und b) zeigen die Einflüsse der Breite auf die Krümmung von U_C bei T-TTJs und Y-TTJs für Kanalbreiten 1 und 2 zwischen 15 und 25 nm. Die Krümmung der T-TTJs besitzt eine logarithmisch normalverteilte Abhängigkeit von der Breite, deren Anstieg durch Oberflächenladungen²¹⁹ oder den Übergang vom ballistischen in diffusiven Transport²²⁰ beeinflusst wird. Die Leitfähigkeit steigt im diffusiven Regime linear mit zunehmender Breite des Kanals und damit auch der Betrag der Krümmung. Oberhalb von 40 nm nimmt der Gleichrichtungseffekt wieder ab, was darauf hindeutet, dass die Transmission in den Zentralkontakt zunehmend gehemmt wird. Die Ursache hierfür könnte der steigende Einfluss des elektrischen Feldes im Zentralkontakt mit größerer Breite sein. Je breiter der Zentralkanal ist, desto tiefer dringt das elektrische Feld zwischen Kontakt 1 und 2 in ihn ein. Elektronen, die in den Zentralkanal transmittiert werden, spüren somit weiterhin das elektrische Feld und werden wieder in Richtung des zweiten Kontakts gezogen, wodurch sich keine Spannung im Zentralkontakt aufbauen kann. Eine Abschätzung von E_F für ballistische Bauelemente über die Krümmung führt zu Werten von 1 ... 25 meV. Durch Nichtberücksichtigung des Spannungsabfalls am Zentralkontakt aufgrund von diffusem Transport werden die Fermi-Niveaus jedoch unterschätzt.

Zum Vergleich der ermittelten Parameter, sind in Tabelle 7.1 TTJs auf Basis unterschiedlicher Materialsysteme zusammengestellt. Innerhalb der Gruppe der Graphen-Bauelemente ist es gelungen, eine Bestmarke für die Gleichrichtungseffizienz zu erreichen. Die Werte für exfoliertes Graphen wurden mit angelegter Back-Gate-Spannung erzeugt, weshalb die Krümmungen entsprechend höher sind. Die TTJs auf Basis von III-V-Halbleitern besitzen ebenfalls sehr gute Gleichrichtungseigenschaften mit Effizienzen nahe eins.

Materialsystem	$U_{pp,max}$ [V]	Krümmung κ [1/V]	Max. Anstieg $\Delta U_C / \Delta U_{pp}$	Gleichrichtungs- effizienz U_C / U_{pp} [%]	Quelle
Exf. Graphen	0,1	-4,5 / 3,1	0,2	15	221
Exf. Graphen	0,8	-0,36 / 0,38	0,13	12	222
Exf. Graphen	0,05	-5,5 / 4,5	0,14	13	223
CVD Graphen	2,0	-1,1 / 1,1	0,5	38	224
InAlAs/InGaAs/InP	0,5	-3,1	1,0	50	225
InAlAs/InGaAs/InP	0,5	-6,7	1,0	50	226
AlGaIn/GaN	20	-2,7 / 2,3	1,0	98	215
SOI	2,0	-0,8	0,17	57	227
Epi. Graphen T-TTJ	2,0	-0,60	0,6	51	*
Epi. Graphen Y-TTJ	2,0	-0,22	0,25	13	*

Tab. 7.1 Vergleich charakteristischer Größen unterschiedlicher TTJs auf Basis von exfoliertem und epitaktischem Graphen, III-V-Halbleitern und Silizium (SOI). Eigene Werte sind mit * gekennzeichnet.

7.3 Gleichstromverstärkung

Zusätzlich zur Gleichrichterschaltung lassen sich TTJs als Stromverstärker nutzen. Die Verstärkungseigenschaften wurden bei Kohlenstoffnanoröhren erstmals beobachtet^{228,229}, in planarem Graphen bisher aber weder nachgewiesen, noch untersucht. 1947 wurde von Bardeen, Brattain und Shockley der erste Bipolartransistor (BPT) vorgestellt²³⁰, der zwei pn-Übergänge entweder zu einem npn- oder pnp-Transistor vereint und damit die Ära der Transistoren begründete. Der Bipolartransistor besteht aus Kollektor (C), Emitter (E) und Basis (B) und zeigt im grundlegenden Aufbau eine Analogie zum TTJ (siehe Abb.

7.5 b) + c)). Die folgende Analyse nutzt daher die Bezeichnungen abgeleitet vom Bipolartransistor. Der TTJ selbst besitzt in der analysierten Form im Gegensatz zum BPT keine pn-Übergänge, diese können jedoch entweder über Substratmodifikation²³¹, lokale Illumination²³² oder Gating²³³ im Graphen erzeugt werden. Es wird gezeigt, dass der für BPT charakteristische Effekt der Stromverstärkung im TTJ auch ohne pn-Übergänge nachgewiesen werden kann. Der TTJ wird in Emitterschaltung betrieben, das bedeutet an die Kontakte 1 und 2 wird die Kollektor-Emitter-Spannung (U_{CE}) angelegt und an den Zentralkontakt die Basisspannung U_B . Das resultierende Ausgangskennlinienfeld ist in Abb. 7.5 a) zu sehen und weist im Vergleich zu einer klassischen Transistorkennlinie einige Besonderheiten auf. Da die Basis im TTJ den Stromfluss nicht nur moderiert, sondern auch aktiv selbst Ladungsträger in den Kanal injiziert, ist der Kollektor-Emitter-Strom I_{CE} für $U_{CE} = 0$ auch abhängig vom Basisstrom I_B . Für symmetrische TTJs wird daher die Ausgangskennlinie um den Betrag von I_B verschoben. I_B selbst ist jedoch nicht nur von U_{BE} abhängig, sondern ebenso von U_{CE} , da das Potenzial am Kreuzungspunkt durch U_{CE}

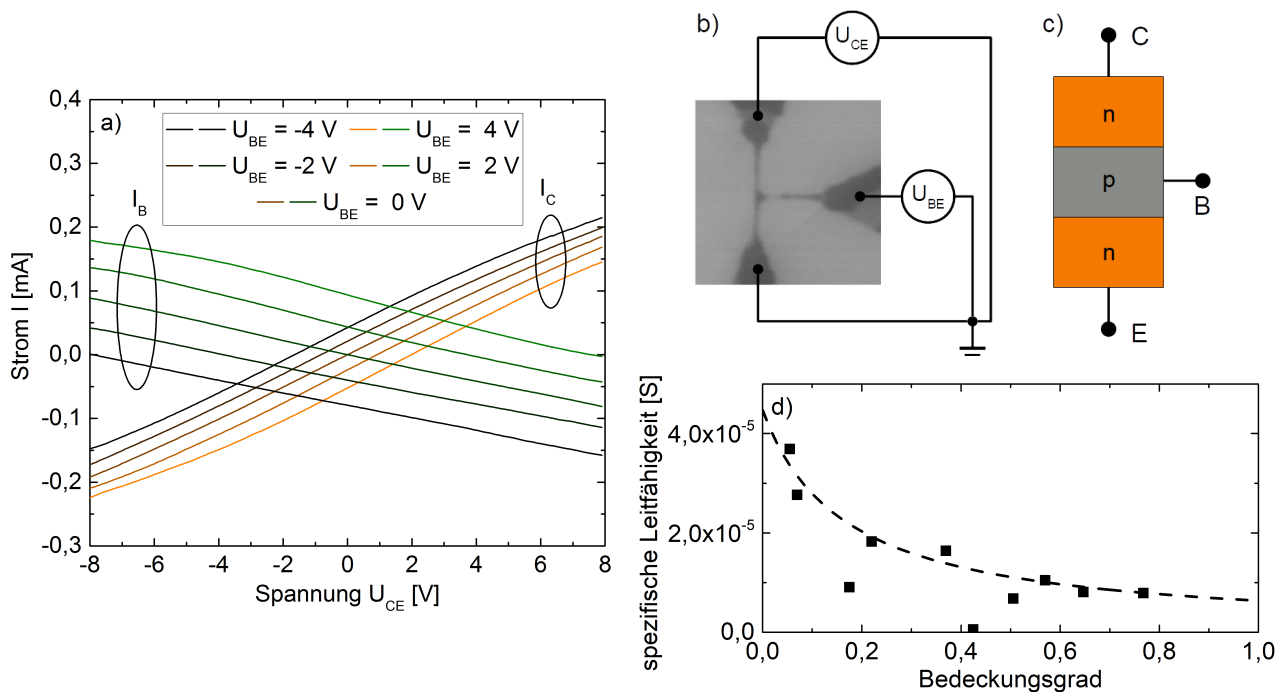


Abb. 7.5 a) Eingangs- $I_B(U_{CE})$ und Ausgangskennlinienfeld $I_C(U_{CE})$ eines TTJs in Verstärkerschaltung. b) Darstellung der Schaltung zur Vermessung der Verstärkungseigenschaften. Die Nähe des Aufbaus des TTJs zum Bipolartransistor in c) ist ersichtlich, entsprechend werden die Bezeichnungen in Analogie dazu übernommen. d) Spezifische Leitfähigkeit des Kollektor-Emitter-Kanals in Abhängigkeit des Bedeckungsgrads (0 – Monolage, 1 – Bilage).

und die Leitfähigkeit des Kanals 2 für $U_{CE} > 0$ und des Kanals 1 für $U_{CE} < 0$ beeinflusst wird. Abb. 7.5 b) (oder auch vergrößert in Abb. 7.1 a)) zeigt bei genauerem Hinsehen, dass über den aktiven Bereich der Strukturen hinweg, die Schichtdicken des Graphens nicht konstant sind, d.h. partielle Bilagenbedeckung vorhanden ist. Infolgedessen beeinflusst dies die Leitfähigkeit der einzelnen Kanäle. Bei derartig kleinen Strukturgrößen, wie den hier realisierten, ist eine Analyse der Leitfähigkeit anhand der Bildentropie nicht sinnvoll aufgrund des niedrigen Flächenanteils. Deshalb wird an dieser Stelle der Bedeckungsgrad genutzt. Dieser beschreibt das Verhältnis der Fläche von bilagigem Graphen zur Gesamtfläche des Kanals. Zur Charakterisierung des Einflusses wird auf die spezifische Leitfähigkeit zurückgegriffen:

$$\sigma'_{el} = \frac{I_{CE}}{U_{CE}} \frac{l_C}{w_C}, \quad (7.4)$$

mit der Länge l_C und Breite w_C des Kollektor-Emitter-Kanals. Der Kreuzungspunkt und der Zentralkontakt wird hierbei vernachlässigt. Eine Normierung auf die Dicke findet nicht statt. Die Abhängigkeit ist in Abb. 7.5 d) gezeigt und weist die zu erwartende Abnahme von σ'_{el} für steigende Bedeckung auf. Die Varianz von σ'_{el} ist maßgeblich für die Streuungen in Abb. 7.4 verantwortlich und damit ein wichtiger Einflussparameter. Durch die Asymmetrie der Kanalleitfähigkeiten G_1 und G_2 in Bezug auf Länge, Breite und Schichtdicke, kommt es zu einer Asymmetrie der Stromverstärkung, die für den Bipolartransistor definiert ist als h-Parameter

$$h_{21} = \frac{\Delta I_C}{\Delta I_B}. \quad (7.5)$$

Die Stromverstärkung im TTJ hängt von den angelegten Spannungen und den jeweiligen Spannungsabfällen über die einzelnen Kanäle ab. In Abb. 7.6 a) ist h_{21} als Funktion von U_{CE} aufgetragen für Basisspannungen zwischen -4 ... 4 V. Zunächst fällt eine starke Asymmetrie der Verstärkungskennlinien für positive und negative U_{CE} auf. Verstärkungen größer Eins werden nur für positive U_{CE} erreicht. Die Asymmetrie in der Stromverstärkung wird verursacht durch den Potenzialunterschied $\Delta U = U_{CE} - U_{BC}$ und $\Delta U = U_{CE} - U_{BE}$ in Abhängigkeit der Stromrichtung. Die Spannung $U_{BC,E}$ wirkt entweder dem Strom I_{CE} entgegen und führt zu einer Dämpfung oder es liegt in Stromrichtung an und führt so zu einer Verstärkung. Der Punkt an dem $h_{21} = 1$ erreicht wird, ist damit von U_B abhängig und verschiebt mit U_{CE} (siehe eingefügtes Diagramm in Abb. 7.6 a)). Die für ein bestimmtes U_{BE}

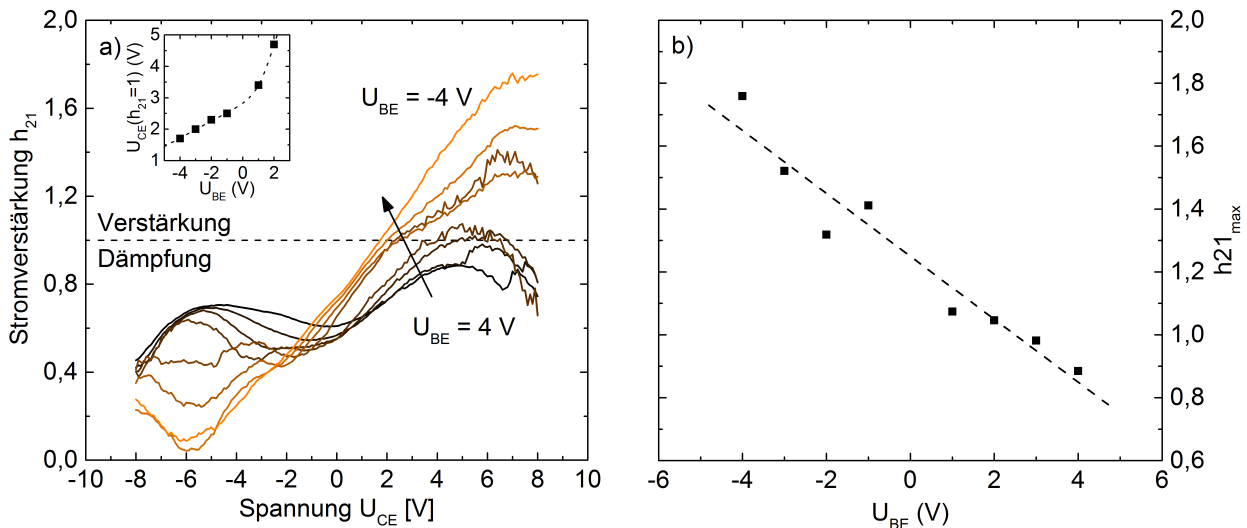


Abb. 7.6 a) Stromverstärkung h_{21} der Kennlinien des T-TTJs aus Abb. 7.5 a) in Abhängigkeit von U_{CE} für $U_{BE} = -4 \dots 4$ V. h_{21} ist asymmetrisch für positive und negative U_{CE} aufgrund der Asymmetrie der Leitfähigkeiten $G_{1,2}$. Die Verschiebung der Verstärkung von Eins in Abhängigkeit von U_{BE} und U_{CE} ist im eingesetzten Diagramm zu sehen. b) Maximale Gleichstromverstärkung in Abhängigkeit der Basisspannung U_{BE} .

maximal erreichbare Stromverstärkung $h_{21,max}$ zeigt eine lineare Abhängigkeit von U_{BE} und steigt für abnehmende Basisspannungen (siehe Abb. 7.6 b)). Im Rahmen des Messbereichs ist keine Sättigung der Stromverstärkung erkennbar, jedoch ein Minimum für noch höhere U_{BE} zu erwarten, da mit sinkender Stromverstärkung für $U_{CE} > 0$ V eine Zunahme der Verstärkung für $U_{CE} < 0$ V einhergeht. Zur Optimierung von h_{21} ist es sinnvoll entweder größere U_C zu verwenden oder die Asymmetrie zwischen G_1 und G_2 zu erhöhen ($G_1 + G_2 = \text{konst.}$). Mit der Ausbildung eines pn-Übergangs ist eine weitere Steigerung von h_{21} zu erwarten, sofern das Klein-Tunneln vernachlässigt werden kann.

Zusammenfassung

Three Terminal Junctions wurden im T- und Y-Design als das erste von zwei neuartigen Bauelementkonzepten vorgestellt und in der Funktion als Gleichrichter sowie erstmalig als Stromverstärker unter Verwendung planarer Strukturen untersucht, die vollständig aus Graphen bestehen. Der Gleichrichtungseffekt basiert dabei auf Transmissions- und Streuprozessen am Kreuzungspunkt der drei Zuleitungen, an dem Transmission von Ladungsträgern in den Zentralkanal auftritt und so stets eine negative Spannung am

Kontakt entsteht. Die Ursachen der Asymmetrie in den Ausgangskennlinien wurden diskutiert und Abhängigkeiten von den geometrischen Parametern aufgezeigt. Im Vergleich mit Literaturwerten konnte für die Gleichrichtungseffizienz mit 51 % ein neuer Bestwert für Graphen-TTJs erreicht werden. Der Verwendung des TTJs in einer Schaltung ist an die Bedingung geknüpft, dass der Ladungsträgertransport im Kanal möglichst streuungsarm, ballistisch ist. Die Ausgangsströme beziehungsweise -leistungen sind ansonsten zu niedrig um einen zweiten Graphen-TTJ ohne Stromverstärkung direkt anzutreiben. In der Betriebsart des Gleichstromverstärkers wurden Analogien des TTJs zum Bipolartransistor aufgezeigt und nach dem Vorbild dessen die Eigenschaften analysiert. Die Verstärkungsfunktion wurde nachgewiesen und Ansatzpunkte zur Steigerung der Stromverstärkung aufgeführt.

8 Side-Gate-Transistoren als Alternative zum klassischen Top-Gate-Transistor

Konventionelle Feldeffekttransistoren (FETs) sind in ihren Eigenschaften stark von der Qualität des Gate-Isolators abhängig. Eine besondere Schwierigkeit bei der Abscheidung eines Isolators auf Graphen besteht im homogenen Wachstum, da die Keimbildung bevorzugt an Strukturkanten oder Defekten einsetzt²³⁴ und so keine homogene Schicht entsteht. Planare FETs wie sie in diesem Kapitel behandelt werden, besitzen den Vorteil, dass kein Oxid abgeschieden werden muss. Dies bringt weitere günstige Begleiterscheinungen mit sich, denn der Ladungsträgertransport im Graphen wird nicht zusätzlich durch Phonon- und Coulomb-Streuung am Oxids beeinträchtigt^{235,236}. Zusätzlich führt die hohe Substratqualität des semi-isolierenden SiCs dazu, dass die Leckströme zwischen Gate und Kanal niedrig gehalten werden können. Die Struktur eines planaren Side-Gate-FETs ähnelt der des TTJ und ist in Abb. 8.1 a) zu sehen. Beim SG-FET als näherungsweise symmetrischem Bauelement ist die Kontaktierung von Drain und

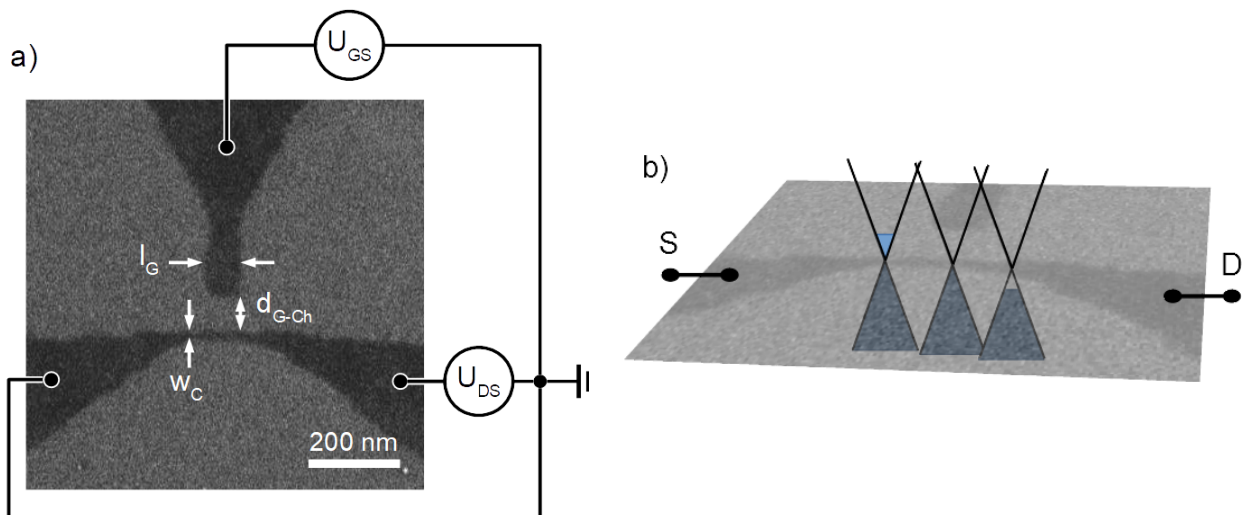


Abb. 8.1 a) Elektrische Verschaltung des Side-Gate-Transistors mit der Drain-Source-Spannung U_{DS} und der Gate-Spannung U_{GS} . Die Analyse erfolgt gemäß der geometrischen Parameter Kanalbreite w_C , Abstand Gate-Kanal d_{G-Ch} und Gate-Länge l_G . b) Verteilung des Fermi-Niveaus im Kanal bei angelegter Drain-Source-Spannung. Im Bereich des Drain-Kontakts ist E_F erhöht und sinkt mit abnehmender Distanz zum Source-Kontakt. Je nach Lage des Fermi-Niveaus kann daher zeitgleich sowohl Elektronen- als auch Löcherleitung (ambipolare Diffusion) im Kanal auftreten.

Source beliebig, da bei Variation der Drain-Source-Spannung U_{DS} vom negativen in den positiven Bereich beide Stromrichtungen abgedeckt und Asymmetrien der Leitfähigkeit so erfasst werden können. Der Spannungsgradient von U_{DS} führt zu einer lageabhängigen Änderung der Fermi-Energie im Kanal (siehe Abb. 8.1 b)) und kann von vollständiger Löcherleitung bis hin zu vollständiger Elektronenleitung reichen. Dazwischen herrscht ambipolarer Transport, das heißt beide Ladungsträgertypen tragen zum Stromfluss bei. Über den Gate-Kontakt und die angelegte Gate-Spannung U_{GS} wird die Leitfähigkeit des Kanals moderiert. Die Steuerwirkung des Gates hängt dabei sowohl vom Abstand des Gates zum Kanal d_{G-Ch} (Streufeld) als auch von der Kanal- beziehungsweise Gate-Länge l_G und der Kanalbreite w_C ab. Über die Pufferschicht ist das Graphen mit dem SiC gekoppelt, sodass die Elektron-Phonon-Streuung insbesondere mit Oberflächenphononen die Mobilität der Ladungsträger im Kanal beschränkt. Auf SiC lässt sich die Phononstreuung minimieren, in dem das Graphen interkaliert wird, entweder mit H_2^{237} , F_2^{238} oder N_2^{239} . Dadurch werden die Si-Bindungen zur Pufferschicht hin abgesättigt und die Pufferschicht selbst zur nächsten Graphenschicht. Effektiv wächst damit die Graphenschichtdicke durch Interkalation. Interkalierte Schichten besitzen allerdings den Nachteil, dass es durch die schwache van-der-Waals-Bindung zum Substrat leicht zum Teil- oder gar kompletten Abriss des Graphens beim Lift-Off durch anhaftenden Lack kommen kann.

8.1 Kennlinienfelder des Side-Gate-Transistors

Über die Kennlinienfelder der Transistoren lassen sich skalenabhängig Rückschlüsse auf die elektronischen Eigenschaften des Graphens ziehen. Abb. 8.2 a) zeigt ein typisches Ausgangskennlinienfeld eines Transistors bestehend aus einer Monolage Graphen und mit einer Kanalbreite von 55 nm ohne signifikante Bandlücke. Die Grundleitfähigkeit ist gegeben durch $\sigma_{min} = q_{el}(n_e\mu_e + n_p\mu_p)$. Sie kann nicht unterschritten werden, es sei denn durch tiefere Temperaturen oder durch Öffnen einer Bandlücke. Ein Indikator hierfür ist das An/Aus-Verhältnis (= 2 für den gezeigten FET) abgeleitet aus $I_{DS,max}/I_{DS,min}$ bei gleichem U_{DS} . Das Verhältnis wird maßgeblich von der kapazitiven Kopplung des Gates mit dem Kanal beeinflusst mit $n_{e,p} \approx \epsilon_r\epsilon_0 U_G / (q_{el} d_{G-Ch})$ als Näherung über das Modell eines Plattenkondensators. Die Leckströme zwischen Gate und Kanal der vermessenen Transistoren sind mehrere Größenordnungen kleiner als I_{DS} und

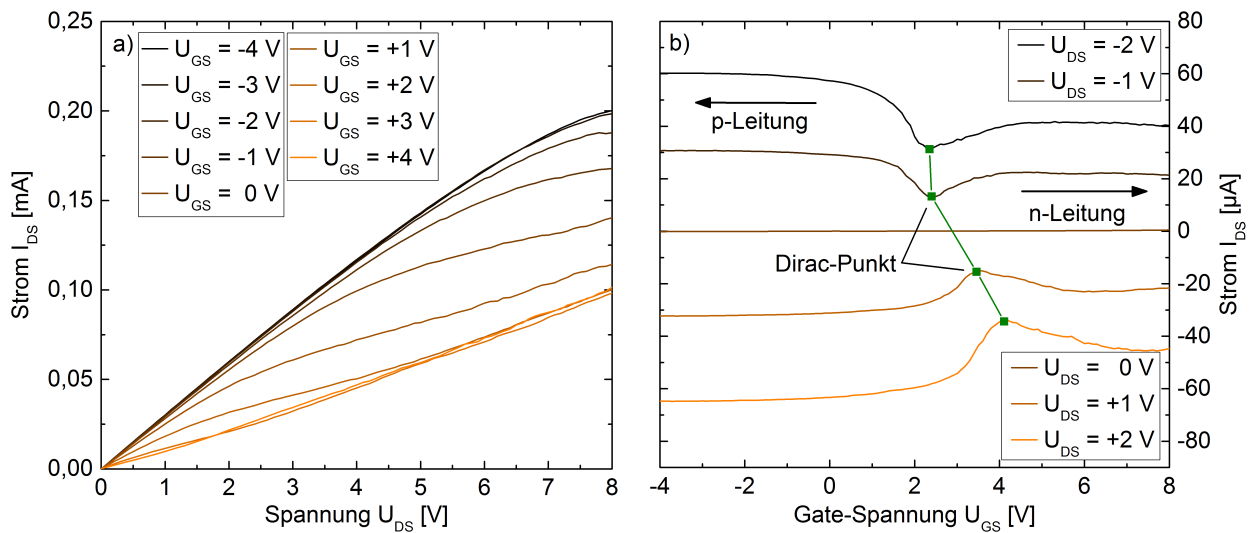


Abb. 8.2 Kennlinienfelder eines Side-Gate-Transistors mit Kanalbreite 55 nm, Gate-Länge 60 nm und Gate-Kanal-Abstand 95 nm. a) Ausgangskennlinienfeld für Gate-Spannungen von $U_{GS} = -4$ V bis $U_{GS} = +4$ V. Negative Gate-Spannungen führen zu Löcherleitung, positive Gate-Spannungen zu Elektronenleitung. Dazwischen befindet sich ein kontinuierlicher Übergang mit ambipolarem Ladungsträgertransport. b) Transferkennlinienfeld für Spannungen von $U_{DS} = -2$ V bis $U_{DS} = +2$ V. Der Dirac-Punkt zeigt den Wechsel von Löcherleitung zu Elektronenleitung an. Die Anstiege der Kennlinie um den Dirac-Punkt sind proportional zur Ladungsträgermobilität $\mu_{e,p}$.

vernachlässigbar. In der Transferkennlinie (Abb. 8.2 b)) wird der Übergang von p-Leitung zu n-Leitung direkt sichtbar. Die jeweiligen Extrema zwischen $U_G = 2 \dots 4$ V beschreiben die Dirac- oder Ladungsneutralitätspunkte, die mit steigendem U_{DS} zu höheren U_{GS} verschoben. Ursächlich hierfür sind Adsorbate^{240,241}, die durch lokale Änderung der Ladungsträgerkonzentration vermehrt zu Streueignissen führen. Als Konsequenz dessen kommt es zu einer Reduktion der Leitfähigkeit und der Mobilität. Aus der Transferkennlinie in Abb. 8.2 b) ist ersichtlich, dass die Änderung der Kanalleitfähigkeit je nach vorliegendem Leitungstyp unterschiedlich ist. Dieses Verhalten ist auch in anderen Arbeiten zu Graphen FETs zu finden^{240,242,243}, eine Erklärung wird jedoch nicht geliefert. Ein ähnliches Verhalten ist bei Kohlenstoffnanoröhren beobachtbar²⁴⁴ und wird auf eine Schottky-Barriere durch Bandverbiegung am Drain-Kontakt zurückgeführt. Ein solches Verhalten beeinflusst die Bestimmung von Kenngrößen des Transistors, weshalb diese für denjenigen Leitungstyp extrahiert wird, der keinen Barriereeffekt aufweist.

8.2 Steilheit als Kenngröße von Transistoren

Bei der Steilheit oder auch dem Übertragungsleitwert handelt es sich um eine Kenngröße zur Beschreibung von Transistoren. Sie beschreibt die Änderung des Ausgangsstroms I_{DS} bei einer Änderung der Eingangsspannung U_{GS} und ist normiert auf die Kanalbreite w_C :

$$g_m = \frac{1}{w_C} \frac{\Delta I_{DS}(U_{DS})}{\Delta U_{GS}}. \quad (8.1)$$

Aus der Ausgangskennlinie in Abb. 8.2 a) lässt sich somit die Abhängigkeit der Steilheit von U_{DS} für die unterschiedlichen Gate-Spannungen extrahieren (siehe Abb. 8.3 a)). Da die Steilheit proportional zur Stromänderung ist, ist sie am Ladungsneutralitätspunkt am höchsten. Dies spiegelt sich in den Steilheitskennlinien wider. Im Vergleich mit den Ausgangskennlinien ist ebenfalls ersichtlich, dass die Steilheit dort am höchsten ist, wo der ambipolare Feldeffekt vorherrscht (siehe Abb. 8.2 a). Bedingt durch das Transistordesign existieren nicht-vernachlässigbare parasitäre (Zuleitungs-) Widerstände R_p zwischen dem Drain- beziehungsweise Source-Kontakt und dem eigentlichen, vom Gate gesteuerten Kanal. Dadurch wird der Strom über den Kanal begrenzt:

$$I_{DS} = \frac{U_{DS}}{R_{tot}} = \frac{U_{DS}}{R_p + R_{Ch}(U_{GS})}. \quad (8.2)$$

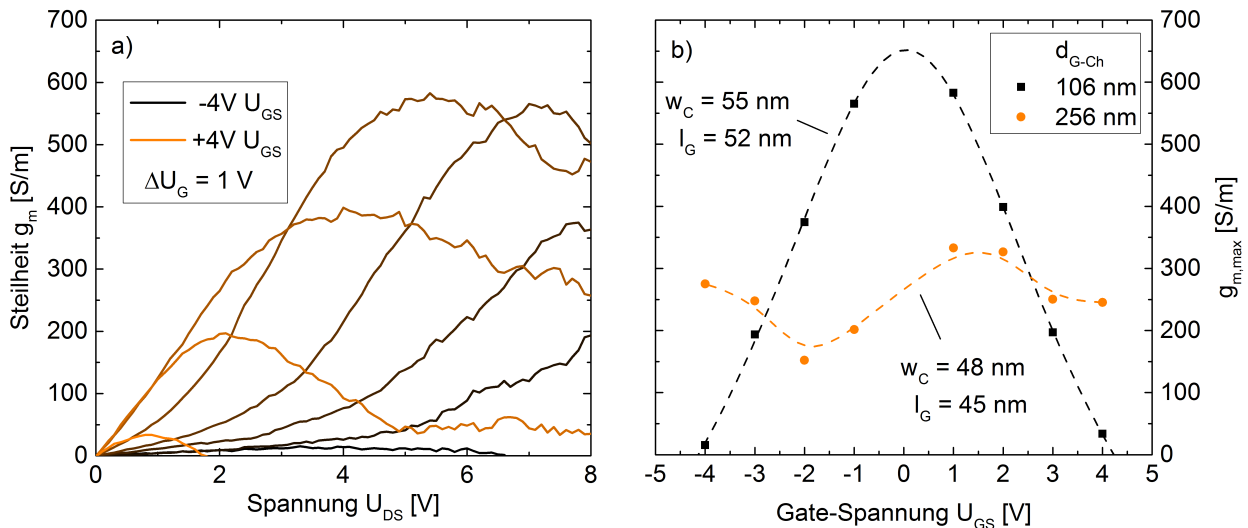


Abb. 8.3 a) Steilheit in Abhängigkeit der Drain-Source-Spannung für $U_{GS} = -4 \dots 4$ V. Die Steilheit ist für betragsmäßig niedrige Gate-Spannungen am höchsten. b) Höchste Steilheit der einzelnen Kennlinien aus a) (schwarze Kurve) im Vergleich zu einem weiteren Transistor mit unterschiedlichem d_{G-Ch} (orange Kurve) als Funktion der Gate-Spannung. Parasitäre Widerstände beeinflussen die maximal erreichbare Steilheit.

Der Kanalwiderstand R_{ch} definiert sich maßgeblich durch den Typ des Ladungsträgertransports. Im ballistischen Regime, wenn die mittlere freie Weglänge l_{MFP} der Elektronen größer / gleich der Gate-Länge ist, lässt sich bei vernachlässigbarer Bandlücke R_{ch} über das Reziprok der Leitfähigkeit in Gleichung (5.4) bestimmen. Die Ableitung von I_{DS} nach U_G und Normierung auf die Kanalbreite führt schließlich zu einer Lorentz-artigen Resonanz der Steilheit mit einem Maximum bei $U_{GS} = 0$ V (siehe Abb. 8.3 b))

$$g_m = \frac{c_0 U_{DS}}{w_C (c_0 + R_p E_F(U_{GS}))^2} \frac{\partial E_F}{\partial U_{GS}}, c_0 = \frac{\hbar^2 \pi}{q_{el}^2 \tau} \quad (8.3)$$

unter der Voraussetzung, dass $\partial E_F / \partial U_{GS} = \text{konst.}$ Im Regime des diffusiven Transports ($l_{MFP} < l_G$) und zunehmendem Einfluss der Randstreuung durch abnehmendes w_C / l_G -Verhältnis wirkt der Kanal zunehmend als Wellenleiter und die Leitfähigkeit quantisiert mit der Ausbreitungsmode n_P gemäß²⁴⁵

$$\sigma_{el}(E_F) = \frac{1}{R_{ch}(E_F)} = \frac{2 q_{el}^2}{h l_G} \left(l_{MFP} + w_C \sum_{n_P \neq 0} \sqrt{\left(\frac{2 E_F w_C}{n_P h v_F} \right)^2 - 1} \right). \quad (8.4)$$

Nach Summation über n_P ²⁴⁵ und Differenzierung nach U_{GS} folgt aus den Gleichungen (8.2) und (8.4)

$$g_m = - \frac{3 c_1 U_{DS} \sqrt{|E_F|}}{2 w_C \left(\frac{2 q_{el}^2 l_{MFP}}{h l_G} R_p + R_p c_1 \sqrt{|E_F(U_{GS})|^3} + 1 \right)^2} \frac{\partial E_F}{\partial U_{GS}}, c_1 = \frac{6 q_{el}^2 \sqrt{2 w_C^5}}{h^2 l_G \sqrt{h v_F^3}}. \quad (8.5)$$

Hier ist festzustellen, dass die Steilheit negativ wird und in hohem Maße von der Kanalbreite abhängt. Der Übergang von Gleichung (8.3) zu (8.5) erfolgt kontinuierlich mit steigendem d_{G-Ch} und damit einhergehend steigendem Streufeld und sinkendem R_p . Beide Einflüsse lassen sich für hohes d_{G-Ch} in Abb. 8.3 b) nachweisen. Ein sinkendes R_p erhöht die Steilheit bei betragsmäßig hohen U_{GS} im Vergleich zur Lorentz-Kurve bei niedrigen d_{G-Ch} . Zusätzlich führt der negative Anteil der Steilheit aus Gleichung (8.5) zu einer Reduktion und Minimum der Steilheit bei $U_G = -2$ V. Die maximal erreichbare Steilheit ergibt sich aus dem Maximum der jeweiligen Kurven zu $g_m = 653$ S/m und $g_m = 333$ S/m. Der Transistor mit höherer Steilheit besitzt ein abgeschätztes Flächenverhältnis gemäß REM-Aufnahme von $R_p / R_{ch} \approx 5$, wodurch eine noch deutlich höhere intrinsische Steilheit zu erwarten ist. Eine Übersicht mit Vergleichswerten aus der Literatur ist in Tabelle 8.1 zusammengestellt.

Dielektrika	Steilheit $g_{m,max}$ [S/m]	Art	Quelle
Luft/SiC	653	SG	*
Luft/SiC	600	TG	246
SiO ₂ /SiC	1400	TG	247
HfO ₂ /SiC	>400	TG	248
Si ₃ N ₄ /SiC	2000	TG	249
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	220	TG	250
Luft/Al ₂ O ₃	500	TG	251

Tab. 8.1 Vergleich der hier erreichten maximalen Steilheit (*) mit Literaturwerten von Graphen FETs unterschiedlichen Aufbaus.

Die erreichte Steilheit ist in Anbetracht der parasitären Widerstände und des Materialsystems Luft/Graphen/SiC ein sehr guter Wert, insbesondere da hier ein neues (und nicht optimiertes) Bauelementkonzept eingeführt wird und die Vergleichsgrößen allesamt von konventionellen Top-Gate-Transistoren stammen.

Die Analyse weiterer Side-Gate-Transistoren erlaubt eine parameterabhängige Studie der geometrischen Einflussfaktoren auf die Steilheit. Abb. 8.4 a) zeigt g_m als Funktion der Kanalbreite und des Gate-Kanal-Abstands. Ein steigender Übertragungsleitwert ist für kleiner werdende Kanalbreiten beobachtbar, der sich zum Teil durch die Abhängigkeit von der Oberfläche des Kanals $w_c \cdot l_g$ gemäß Gleichung (8.3) erklären lässt. Monolage und Bilage besitzen dabei unterschiedliche Anstiege, die sich aus der geringeren Ladungsträgermobilität und der vom Fermi-Niveau unabhängigen Zustandsdichte bei zweilagigem Graphen ableiten lassen²⁵². Der Gate-Kanal-Abstand besitzt einen großen Einfluss auf die Kennlinien des Transistors, da er maßgeblich die Gate-Kapazität und damit E_F steuert. Die Abhängigkeit des eingefügten Diagramms in Abb. 8.4 a) weist eine parabolische Abhängigkeit der Steilheit des Transistors aus Bilagengraphen von d_{G-Ch} auf. Die Abnahme von g_m mit steigendem d_{G-Ch} wird durch die sinkende Kapazität und damit sinkende Änderung im Fermi-Niveau verursacht. Bei zunehmendem d_{G-Ch} nimmt jedoch auch das elektrische Streufeld zu, wodurch die parasitären Widerstände kleiner werden und g_m wieder steigt. Den umgekehrten Effekt besitzt hingegen die Änderung der Gate-Länge in Abb. 8.4 b). Bei hohen I_G erreichen die Ladungsträger zunehmend die Sättigungsdriftgeschwindigkeit, die stark durch die langreichweitigere Elektron-Phonon-

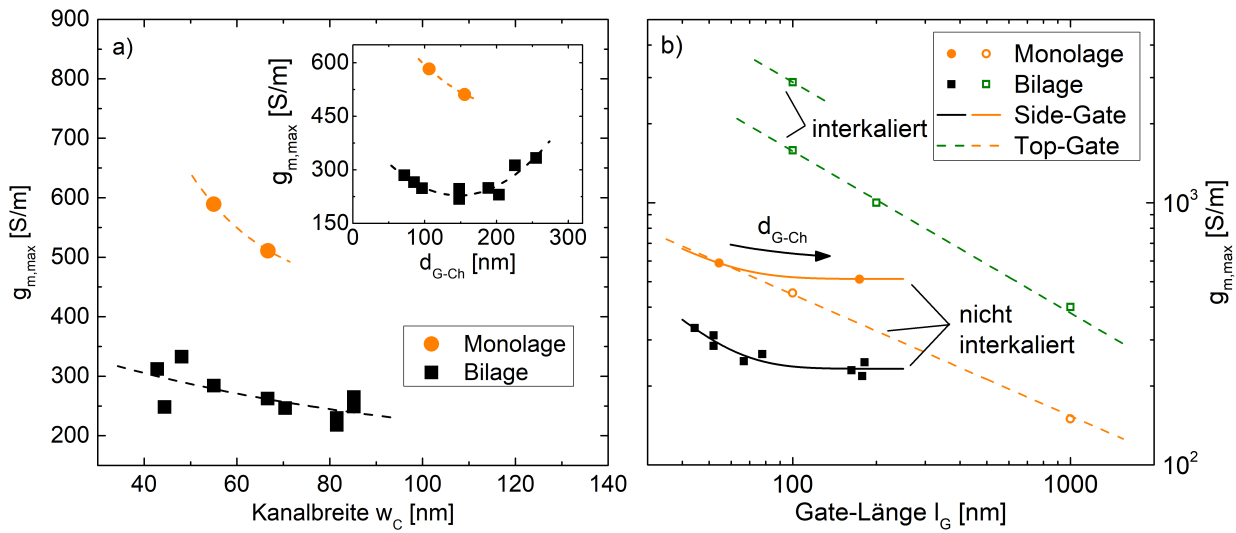


Abb. 8.4 a) Maximale Steilheit in Abhängigkeit der Kanalbreite und des Gate-Kanal-Abstands (eingefügtes Diagramm). b) Vergleich der maximalen Steilheit als Funktion der Gate-Länge für ein- und zweilagiges Graphen auf SiC. Transistoren aus interkaliertem Graphen besitzen durch die Entkopplung vom Substrat höhere Steilheiten. Eigene Werte sind mit durchgezogener Linie markiert, Vergleichswerte aus der Literatur mit gestrichelten Linien^{248,253,254}.

Streuung beeinflusst wird. Dadurch sinkt die Änderung der Driftgeschwindigkeit v_D und somit $g_m \propto v_D$ ²⁵⁵. Alle geometrischen Parameter skalieren ähnlich, das heißt eine gesamtheitliche Verkleinerung des Transistors ist somit der günstigste Weg um eine Steigerung der Steilheit zu erreichen. In Abb. 8.4 b) sind zusätzlich Literaturwerte für Top-Gate-Transistoren eingezeichnet, um die Abhängigkeiten von l_g und d_{G-Ch} zu trennen. Es zeigt sich, dass für steigende d_{G-Ch} die Steilheiten zunehmend von den zu erwartenden Werten der angepassten Gerade abweichen. Die im Vergleich rund 40 % höhere Steilheit wird folglich durch verringerte parasitäre Widerstände verursacht und markiert damit einen neuen Bestwert für nicht-interkaliertes Graphen. Für eine gesicherte Aussage sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig, insbesondere im Hinblick auf den Einfluss der parasitären Widerstände in Abhängigkeit der Gate-Spannung.

Die Abhängigkeit der Beweglichkeit von den Streuprozessen im Kanal wird deutlich, wenn man sich den Unterschied zwischen interkaliertem und nicht interkaliertem Graphen ansieht. Die Entkopplung vom Substrat und damit einhergehende Vermeidung von Elektron-Phonon-Streuung führt zu deutlich höheren Steilheiten aufgrund höherer mittlerer freier Weglängen, jedoch mit dem Nachteil der damit einhergehenden höheren Schichtdicke behaftet.

Zusammenfassung

Das Konzept der planaren Side-Gate-Transistoren wurde auf Basis von Graphen vorgestellt und die Vorteile im Vergleich zu konventionellen Top-Gate-Transistoren dargelegt. Die Ausgangs- und Transferkennlinienfelder wurden anhand eines Beispieltransistors diskutiert und die Besonderheit des ambipolaren Transports im Graphen erläutert. Auf Basis des Ausgangskennlinienfelds wurde die Steilheit hergeleitet. Der Einfluss von parasitären Widerständen auf den Übertragungsleitwert äußert sich bei einlagigem Graphen in Form einer Lorentz-Resonanz in Abhängigkeit von der Gate-Spannung. Der Übergang vom ballistischen in den diffusiven Transport über eine Variation des Gate-Kanal-Abstands konnte anhand der Steilheit beobachtet werden. Die erreichte maximale Steilheit von 653 S/m liegt trotz des Transistordesigns im Prototypenstadium auf dem Niveau von Top-Gate-Transistoren auf gleichem Substrat. Bedingt durch die parasitären Widerstände ist die Steilheit jedoch unterschätzt. Der Einfluss der geometrischen Parameter auf die Steilheit wurde untersucht und Abhängigkeiten aufgezeigt. Im Einzelnen führen eine Verringerung der Kanalbreite oder des Gate-Kanal-Abstands zu einer Erhöhung des Leitwerts oder im Generellen eine Verkleinerung der gesamten Transistorstruktur.

9 Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation behandelt drei Themenschwerpunkte ausgehend vom Wachstum bis hin zur Bauelementecharakterisierung. Der erste Schwerpunkt umfasst das Wachstum und den Nachweis von epitaktischem Graphen auf semi-isolierendem 6H-Siliziumkarbid. Graphen als Monolage Kohlenstoff mit hexagonalem Gitter erlangte schnell Bekanntheit aufgrund seiner außergewöhnlichen elektronischen und mechanischen Eigenschaften und ist nach wie vor ungebrochen in seiner Forschungsattraktivität. Die Etablierung eines Wachstumsprozesses zur Herstellung großflächiger Schichten mit hoher Qualität und homogener Schichtdicke ist jedoch eine Herausforderung.

Der Zerfall des Siliziumkarbids bei hohen Temperaturen ermöglicht das epitaktische Wachstum von Graphen, dessen Wachstumsstadien über die beiden Prozessschritte der Stufenformierung und Graphenisierung zunächst mittels Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie untersucht wurden. Die Fehlorientierung des Substrats übt dabei wesentlichen Einfluss auf die Morphologie bei der Oberflächenrekonstruktion aus. Anhand der Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie wurde mittels eines neuartigen Ansatzes die Qualität der Schichten über die Bildentropie in Abhängigkeit der Wachstumsparameter quantifiziert. Demnach ist die Temperatur zur Stufenformierung möglichst niedrig und für das Graphenwachstum möglichst hoch anzusetzen. Der Nachweis des Graphens gelang mit den Methoden der Elektronenbeugung in Form von LEED und Photoelektronenspektroskopie auf Basis von XPS und ARPES. Dabei zeigte sich zum einen die in Relation zum Siliziumkarbid um 30° rotierte $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ Struktur im Beugungsbild. Zum anderen konnte über XPS der sp^2 -Charakter der Bindungen sowie mittlere Schichtdicken über symmetrische und asymmetrische Anpassungsfunktionen ermittelt werden. Es zeigt sich, dass die Bestimmung der Schichtdicke mittels symmetrischer Funktion zu hohen Unterschätzungen führt und daher asymmetrische Funktionen zur Bestimmung herangezogen werden sollte. Die Bandstruktur des Graphens wurde mittels ARPES im Γ - und K-Punkt vermessen und die lineare Dispersion des Valenz- und Leitungsbandes im K-Punkt nachgewiesen und mit dem XPS Spektrum korreliert.

Der zweite Schwerpunkt befasst sich mit der optischen und zerstörungsfreien Charakterisierung der hergestellten Schichten mittels Raman- und Infrarotspektroskopie. Die Raman-Spektroskopie ist sensitiv für sowohl Gitterphononen als auch für resonante Raman-Streuung, bei der durch Anregung von Exzitonen über verschiedene Streuprozesse weitere Phononen auch außerhalb des Γ -Punkts angeregt werden können. In Graphen treten drei Raman-Moden auf, die laterale Schwingungsmode des hexagonalen Gitters in Form des E_{2g} -Phonons (G-Mode) im Γ -Punkt und das A_{1g} -Phonon im K-Punkt in erster (D-Mode) und zweiter Ordnung (2D-Mode). Der Übergang von der Pufferschicht zur ersten Graphenschicht wurde über die sinkende Halbwertsbreite der G-Mode und das Auftreten und Steigen der Intensität der 2D-Mode charakterisiert. Sinkende Wachstumstemperaturen führen zu einer steigenden Defektdichte im Graphen, die mit der Entropie der elektronenmikroskopischen Aufnahmen korreliert. Die Einflüsse von Verspannung, Fermi-Niveau und Lagenzahl auf das Raman-Spektrum des Graphens wurden in Hinblick auf die Asymmetrie der G-Mode untersucht. Uniaxiale Dehnung äußert sich in einer Aufspaltung der G- und 2D-Mode, die zu einer charakteristischen Dispersion beider Moden führt und von der einer biaxialen Dehnung abweicht. Niedrige Fermi-Niveaus induzieren eine höhere Anregungswahrscheinlichkeit von Exzitonen der Energie des E_{2g} -Phonons, deren strahlende Rekombination ebenfalls zur Asymmetrie beiträgt. Als weiterer Einflussfaktor wurde erstmals die Chemisorption von Adsorbaten an sp^3 -Defekten des Graphens identifiziert, die ein Fermi-Niveau oberhalb der Phononenenergie der G-Mode zur Anregung des Übergangs voraussetzt. Die Abhängigkeit der Lagenzahl macht sich in einer Blauverschiebung der 2D-Mode bemerkbar in Kombination mit einer zunehmenden Halbwertsbreite. Vor dem Hintergrund der Aufspaltung der 2D-Mode aufgrund uniaxialer Dehnung ist insbesondere bei geringen Schichtdicken eine Abschätzung der Lagenzahl stark fehlerbehaftet. Im Vergleich zur Raman-Spektroskopie besitzt Graphen für den infraroten Bereich keine aktiven Moden. Das Graphenwachstum äußert sich hierbei im Reflektivitätsspektrum durch eine Änderung des Reststrahlenbands des Siliziumkarbids durch Anregung eines Oberflächenplasmon-Polaritons. Das Materialsystem bestehend aus Luft/Graphen/SiC wurde über ein Drude-Modell der optischen Leitfähigkeit des Graphens und der dielektrischen Funktion des Siliziumkarbids simuliert. Im Vergleich zwischen den simulierten und den Messergebnissen zeigten sich Abweichungen im s- und p-polarisierten Spektrum bei der Dämpfung des longitudinal

optischen Phonons des Siliziumkarbids wie auch bei der Reflektivität rund um das Reststrahlenband. Eine neue Auswertemethode auf Basis zweier Lorentz-Oszillatoren wurde entwickelt, um die sich im Divisionsspektrum ausbildende Fano-Resonanz zu beschreiben und Abhängigkeiten in Bezug auf Wachstum und Eigenschaften der Graphenschichten darzulegen. Die Intensität der Fano-Resonanz wird dabei maßgeblich von der Verschiebung der Oszillatoren zueinander beeinflusst. Das Verhältnis beider Oszillatorstärken steigt mit der Wachstumstemperatur und ist proportional zur Schichtdicke wie auch dem Fermi-Niveau des Graphens.

Der dritte Schwerpunkt befasst sich mit der Strukturierung und Charakterisierung von elektrischen Bauelementen auf Basis zweier neuartiger Designkonzepte. Die Lithografie mittels Elektronenstrahlolithografie auf semi-isolierendem Substrat im Hinblick auf Strukturierung von Graphen im Nanometerbereich fordert eine möglichst genaue Vermessung des strukturierten HSQ Lacks als auch des Graphens. Auf Basis der Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie wurden die Flächenbasisdosen über den Bildkontrast und die Lackdicke korreliert und eine lineare Abhängigkeit gefunden. Bei der Analyse der Liniendosistests im sub 10 nm Bereich wurden in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen Schwingungen mit Amplituden im Nanometerbereich festgestellt, die über einen Linienkorrelationsalgorithmus unter Nutzung der Bartlett-Funktion korrigiert werden konnten und schließlich eine exakte Linienbreitenbestimmung erlaubten. Nach der Strukturierung des Graphens mit Sauerstoffplasma konnte unabhängig von der Liniendosis lediglich eine konstante Linienbreite festgestellt werden, die auf die Auflösungsbegrenzung des Rasterelektronenmikroskops zurückgeführt wurde. Die Faltung des Gauß'schen Elektronenstrahls mit einem Graphenkanal in Form eines Rechteckprofils wurde simuliert und so die Reduzierung der Intensität im Bild dazu genutzt, auf die tatsächliche Linienbreite zurück zu rechnen. Die kleinsten erreichten Linienbreiten waren 3,2 nm und 3,5 nm. Auf Basis dieser Vorarbeiten wurden zwei neuartige Bauelementekonzepte in Form von planaren Three-Terminal-Junctions (TTJ) und Side-Gate-Feldeffekttransistoren (SG-FET) realisiert, die einschließlich der Kontakte vollständig aus Graphen bestehen. Der TTJ definiert sich durch einen Kreuzungspunkt dreier Kontakte, der dem Bauelement besondere nichtlineare Eigenschaften verleiht. So konnte gezeigt werden, dass er mit Gleich- oder Wechselspannung einen Gleichrichtungseffekt aufweist. Asymmetrien in der

Ausgangskennlinie wurden gemäß des zugrundeliegenden Einflusses der geometrischen Größen diskutiert. Mit der Gleichrichtungseffizienz von 51 % konnte ein neuer Bestwert für Graphen-TTJs erreicht werden. Zusätzlich wurde erstmals ein Stromverstärkungseffekt in planaren TTJs nachgewiesen. Das zweite vorgestellte, neuartige Konzept auf Basis des Side-Gate-FETs bietet die Möglichkeit mit wenigen Prozessschritten im Vergleich zu konventionellen Top-Gate-Transistoren einen funktionsfähigen Transistor herzustellen. Der Verzicht auf ein Kontaktmetall und eines Gate-Isolators vermeidet die Ausbildung eines Schottky-Übergangs und Einflüsse von Grenzflächenzuständen des Isolators auf den Ladungstransport im Graphen. Dadurch wurde es möglich, trotz eines nicht-optimierten Designs eine extrinsische Steilheit von 653 S/m im SG-FET zu realisieren, vergleichbar mit guten konventionellen Top-Gate-Transistoren. Besonderes Augenmerk liegt dabei noch in den parasitären Widerständen, die die Steilheit negativ beeinflussen. Die intrinsische Steilheit liegt dadurch höher.

Abkürzungsverzeichnis

a	Gitterkonstante Graphen
$A_{1,2,F}$	Oszillatorstärke im Infrarotspektrum
AFM	Atomic Force Microscopy, Rasterkraftmikroskopie
ARPES	Angle Resolved Photo-Electron-Spectroscopy, winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie
B	Bildmatrix
b	Anstieg Dreiecksfunktion
c	Breite der Lackkante
d	Lackdicke
d_{G-Ch}	Gate-Kanal-Abstand im SG-FET
$E(k)$	Bandstruktur in Abhängigkeit des reziproken Wellenvektors
E_A	Aktivierungsenergie zur Stufenformierung
E_B	Bindungsenergie Elektron
E_F	Fermi-Energie
E_{F0}	Relative Bezugsgröße der Fermi-Energie bei 1900 °C
E_G	Bandlücke
E_{kin}	Kinetische Energie eines Elektrons
E_L	Laserenergie
E_S	Energie gestreutes Photon
$f(E)$	Fermi-Funktion
FET	Feldeffekttransistor
$f_{sym,asym}$	(A)symmetrische Anpassungsfunktion an XPS-Spektren
FWHM	Full Width Half Maximum, Halbwertsbreite
G_i	Leitfähigkeit eines Graphenkanals
g_m	Steilheit / Übertragungsleitwert
h	Planck'sches Wirkungsquantum ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Js)
h_{21}	Gleichstromverstärkung im TTJ
HF	Flusssäure
I_c	Strom am Zentralkontakt des TTJ
$I_{G,S}$	Signalintensität Graphen, Siliziumkarbid
k	Wellenvektor im reziproken Raum

k_B	Boltzmann-Konstante ($1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K)
LA	Longitudinal akustisches Phonon
LEED	Low Energy Electron Diffraction, Niederenergie-Elektronenbeugung
LO	Longitudinal optisches Phonon
m	Anzahl Bindungen zu Nachbaratomen im Gitter
$M(k)$	Streumatrix im Raman-Übergang
m_e	Masse Elektron ($9,11 \cdot 10^{-31}$ kg)
m_f	Interpolationsparameter für Anpassungsfunktion an XPS-Spektren
ML	Monolage
n	Lagenzahl Graphen
$n_{1,2}$	Brechungsindex Luft, Siliziumkarbid
n_B	Beugungsordnung
$n_{e,h}$	Ladungsträgerkonzentration für Elektronen, Löcher
$N_{G,S}$	Atomdichte Graphen, Siliziumkarbid
n_s	Stufenkonzentration der vizinalen SiC-Oberfläche
P	Dipolmoment
$p(v_c)$	Besetzungswahrscheinlichkeit eines Farbwerts v_c in einer REM-Aufnahme
q	Asymmetrie-Parameter der Fano-Resonanz
q_{el}	Elementarladung ($1,6022 \cdot 10^{-19}$ C)
q_{vib}	Atomare Auslenkung bei einer Gitterschwingung
r	Sublimationsrate von Siliziumatomen aus dem Siliziumkarbidgitter
R_{Ch}	Kanalwiderstand im Bauelement
REM	Rasterelektronenmikroskopie
R_{ij}	Reflexion von Ladungsträgern am Kreuzungspunkt des TTJ
RMS	Root Mean Square, quadratischer Mittelwert
R_p	Parasitärer elektrischer Widerstand im Bauelement
S	Bildentropie
SG	Side-Gate
$s_i(x)$	Verschiebungsvektor
t	Sprungenergie zum nächsten Nachbarn
t'	Sprungenergie zum übernächsten Nachbarn
T_1	Wachstumstemperatur während der Stufenformierung
t_1	Heizdauer während der Stufenformierung
T_2	Wachstumstemperatur während des Graphenwachstums

t_2	Heizdauer während des Graphenwachstums
T_A	Transversal akustisches Phonon
TG	Top-Gate
t_{Graphen}	Schichtdicke Graphen
T_{ij}	Transmission von Ladungsträgern am Kreuzungspunkt des TTJ
T_O	Transversal optisches Phonon
U	Spannung
v_C	„Farbwert“ innerhalb einer REM-Aufnahme
v_D	Driftgeschwindigkeit
v_F	Fermi-Geschwindigkeit
$w(T)$	Temperaturabhängige Terrassenbreite des Siliziumkarbids
w_C	Kanalbreite
x	Bildkoordinate horizontal
XPS	X-Ray Photo-Electron-Spectroscopy, Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
y	Bildkoordinate vertikal
α	Polarisierbarkeit
γ	Grüneisen-Parameter
$\gamma_{1,2}$	Halbwertsbreite eines Lorentz-Oszillators
γ_R	Streurate im Raman-Übergang
ΔT_A	Abkühlrate während des Graphenwachstums
ΔT_H	Heizrate während des Graphenwachstums
ϵ	Dehnung
$\epsilon_{0,1,2,G}$	Permittivitäten des Vakuums ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ As/(Vm)}$), der Luft, von Siliziumkarbid und Graphen
θ	Koeffizient der Vorwärtsstreuung
κ	Krümmung der Gleichrichtungskennlinie des TTJ
λ	Wellenlänge
λ_p	Wellenlänge Oberflächenplasmon
ρ	Koeffizient der Rückwärtsstreuung
σ	Halbwertsbreite Gauß-Funktion
$\sigma_{\text{inter,intra}}$	Inter-, Intrabandleitfähigkeit des Graphens
τ	Streuzeit
φ	Bindungsenergie zu Nachbaratomen im Gitter

Φ	Einfallswinkel
Φ_A	Austrittsarbeit
φ_s	Winkel der Fehlorientierung des Siliziumkarbids
χ	Verschiebung eines Linienprofils
ω	Wellenzahl
Ω	Kreisfrequenz
$\hbar\hbar$	Reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum ($1,055 \cdot 10^{-34}$ Js)

Literaturverzeichnis

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* 306, 666-669 (2004)
- [2] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics, *J. Phys. Chem. B* 108, 19912-19916 (2004)
- [3] J. Basua, J. Kumar Basu, Tarun K. Bhattacharyya, The evolution of graphene-based electronic devices, *Int. J. Smart Nano Mater.* 1, 201-223 (2010)
- [4] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, A. K. Geim, Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene, *Nat. Phys.* 2, 620-625 (2006)
- [5] F. Schwierz, Graphene transistors, *Nat. Nanotechnol.* 5, 487-496 (2010)
- [6] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, P. Kim, Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons, *Phys. Rev. Lett.* 98, 206805 (2007)
- [7] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, P. J. Kelly, J. van den Brink, Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional calculations, *Phys. Rev. B* 76, 073103 (2007)
- [8] I. Meric, C. R. Dean, N. Petrone, L. Wang, J. Hone, P. Kim, K. L. Shepard, Graphene Field-Effect Transistors Based on Boron–Nitride Dielectrics, *Proc. IEEE* 101, 1609-1619 (2013)
- [9] Z. Geng, B. Hähnlein, R. Granzner, M. Auge, A. A. Lebedev, V. Y. Davydov, M. Kittler, J. Pezoldt, F. Schwierz, Graphene nanoribbons for electronic devices, *Ann. Phys.* 529, 1700033 (2017)
- [10] M.-W. Lin, C. Ling, L. A. Agapito, N. Kioussis, Y. Zhang, M. M.-C. Cheng, W. L. Wang, E. Kaxiras, Z. Zhou, Approaching the intrinsic band gap in suspended high-mobility graphene nanoribbons, *Phys. Rev. B* 84, 125411 (2011)
- [11] X. Wang, Y. Ouyang, X. Li, H. Wang, J. Guo, H. Dai, Room-Temperature All-Semiconducting Sub-10-nm Graphene Nanoribbon Field-Effect Transistors, *Phys. Rev. Lett.* 100, 206803 (2008)
- [12] L. Jiao, X. Wang, G. Diankov, H. Wang, H. Dai, Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons, *Nat. Nanotechnol.* 5, 321–325 (2010)
- [13] T. Ernst, D. Munteanu, S. Cristoloveanu, T. Ouisse, S. Horiguchi, Y. Ono, Y. Takahashi, K. Murase, Investigation of SOI MOSFETs with ultimate thickness, *Microelectron. Eng.* 48, 339-342 (1999)
- [14] J.-H. Choi, Y.-J. Park, H.-S. Min, Electron mobility behavior in extremely thin SOI MOSFET's, *IEEE Electron Dev. Lett.* 16, 527-529 (1995)
- [15] M. Mastrapasqua, D. Esseni, G. K. Celler, C. Fiegna, L. Selmi, E. Sangiorgi, Measurements of low field mobility in ultra-thin SOI n- and p-MOSFETs, *Microelectron. Eng.* 59, 409–416 (2001)
- [16] K.-I. Na, K.-H. Park, S. Cristoloveanu, J. A. Chroboczek, A. Ohata, W. Xiong, J.-H. Lee, Y. Bae, Low-frequency noise and mobility in triple-gate silicon-on-insulator transistors: Evidence for volume inversion effects, *Microelectron. Eng.* 98, 85-88 (2012)

-
- [17] S. Barraud, E. Sarrazin, A. Bournel, Temperature and size dependences of electrostatics and mobility in gate-all-around MOSFET devices, *Semicond. Sci. Technol.* 26, 025001 (2011)
- [18] P. Nguyen, S. Barraud, C. Tabone, L. Gaben, M. Cassé, F. Glowacki, J.-M. Hartmann, M.-P. Samson, V. Maffini-Alvaro, C. Vizioz, N. Bernier, C. Guedj, C. Mounet, O. Rozeau, A. Toffoli, F. Alain, D. Delprat, B.-Y. Nguyen, C. Mazuré, O. Faynot, M. Vinet, Dual-channel CMOS co-integration with Si NFET and strained-SiGe PFET in nanowire device architecture featuring sub-15nm gate length, 2014 IEEE International Electron Devices Meeting San Francisco, 16.2.1-16.2.4 (2014)
- [19] M. Bruna, A. K. Ott, M. Ijäs, D. Yoon, U. Sassi, A. C. Ferrari, Doping Dependence of the Raman Spectrum of Defected Graphene, *ACS Nano* 8, 7432-7441 (2014)
- [20] S. Dutta, S. Lakshmi, S. K. Pati, Electron-electron interactions on the edge states of graphene: A many-body configuration interaction study, *Phys. Rev. B* 77, 073412 (2008)
- [21] J. Wang, R. Zhao, M. Yang, Z. Liu, Z. Liu, Inverse relationship between carrier mobility and bandgap in graphene, *J. Chem. Phys.* 138, 084701 (2013)
- [22] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Commun.* 146, 351-355 (2008)
- [23] T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I. A. Aksay, R. K. Prud'Homme, L. C. Brinson, Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites, *Nat. Nanotechnol.* 3, 327-331 (2008)
- [24] Y. Shao, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I. A. Aksay, Y. Lin, Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review, *Electroanalysis* 22, 1027-1036 (2010)
- [25] M. G. Chung, D.-H. Kim, D. K. Seo, T. Kim, H. U. Im, H. M. Lee, J.-B. Yoo, S.-H. Hong, T. J. Kang, Y. H. Kim, Flexible hydrogen sensors using graphene with palladium nanoparticle decoration, *Sens. Actuator B Chem.* 169, 387-392 (2012)
- [26] H. J. Yoon, D. H. Jun, J. H. Yang, Z. Zhou, S. S. Yang, M. M.-C. Cheng, Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet, *Sens. Actuators B Chem.* 157, 310-313 (2011)
- [27] M. Kühne, F. Börrnert, S. Fecher, M. Ghorbani-Asl, J. Biskupek, D. Samuelis, A. V. Krashenninnikov, U. Kaiser, J. H. Smet, Reversible superdense ordering of lithium between two graphene sheets, *Nature* 564, 234-239 (2018)
- [28] T. Das, B. K. Sharma, A. K. Katiyar, J.-H. Ahn, Graphene-based flexible and wearable electronics, *J. Semicond.* 39, 011007 (2018)
- [29] C. Heide, T. Higuchi, H. B. Weber, P. Hommelhoff, Coherent Electron Trajectory Control in Graphene, *Phys. Rev. Lett.* 121, 207401 (2018)
- [30] D. Marchenko, D. V. Evtushinsky, E. Golias, A. Varykhalov, T. Seyller, O. Rader, Extremely flat band in bilayer graphene, *Sci. Adv.* 4, eaau0059 (2018)
- [31] K. Parvez, S. Yang, X. Feng, K. Müllen, Exfoliation of graphene via wet chemical routes, *Synth. Met.* 210, 123-132 (2015)
-

-
- [32] Y. Zhang, L. Zhang, C. Zhou, Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications, *Acc. Chem. Res.* 46, 2329-2339 (2013)
- [33] J. Hass, W. A. de Heer, E. H. Conrad, The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene, *J. Phys.: Condens. Matter* 20, 323202 (2008)
- [34] D. V. Badami, X-Ray studies of graphite formed by decomposing silicon carbide, *Carbon* 3, 53-54 (1965)
- [35] A. J. Van Bommel, J. E. Crombeen, A. Van Tooren, LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface, *Surf. Sci.* 48, 463-472 (1975)
- [36] L. Ottaviano, S. Palleschi, F. Perrozzi, G. D'Olimpio, F. Priante, M. Donarelli, P. Benassi, M. Nardone, M. Gonchigsuren, M. Gombosuren, A. Lucia, G. Moccia, O. A. Cacioppo, Mechanical exfoliation and layer number identification of MoS₂ revisited, *2D Mater.* 4, 045013 (2017)
- [37] H. Li, J. Wu, Z. Yin, H. Zhang, Preparation and Applications of Mechanically Exfoliated Single-Layer and Multilayer MoS₂ and WSe₂ Nanosheets, *Acc. Chem. Res.* 47, 1067-1075 (2014)
- [38] T. Seyller, K. V. Emtsev, F. Speck, K.-Y. Gao, L. Ley, Schottky barrier between 6H-SiC and graphite: Implications for metal/SiC contact formation, *Appl. Phys. Lett.* 88, 242103 (2006)
- [39] S. Mammadov, J. Ristein, R. J. Koch, M. Ostler, C. Roidel, M. Wanke, R. Vasiliauskas, R. Yakimova, T. Seyller, Polarization doping of graphene on silicon carbide, *2D Mater.* 1, 035003 (2014)
- [40] E. Celasco, G. Carraro, A. Lusuan, M. Smerieri, J. Pal, M. Rocca, L. Savio, L. Vattuone, CO chemisorption at vacancies of supported graphene films: a candidate for a sensor?, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 18692-18696 (2016)
- [41] J. Röhl, M. Hundhausen, K. V. Emtsev, Th. Seyller, R. Graupner, L. Ley, Raman spectra of epitaxial graphene on SiC(0001), *Appl. Phys. Lett.* 92, 201918 (2008)
- [42] S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, F. Mauri, Breakdown of the adiabatic Born–Oppenheimer approximation in graphene, *Nat. Mater.* 6, 198–201 (2007)
- [43] D. Yoon, Y.-W. Son, H. Cheong, Strain-Dependent Splitting of the Double-Resonance Raman Scattering Band in Graphene, *Phys. Rev. Lett.* 106, 155502 (2011)
- [44] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Phys. Rep.* 473, 51-87 (2009)
- [45] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K. S. Novoselov, C. Casiraghi, Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy, *Nano Lett.* 12, 3925-3930 (2012)
- [46] B. K. Daas, K. M. Daniels, T. S. Sudarshan, M. V. S. Chandrashekar, Polariton enhanced infrared reflection of epitaxial graphene, *J. Appl. Phys.* 110, 113114 (2011)
- [47] C. N. Santos, F. Joucken, D. De Sousa Meneses, P. Echegut, J. Campos-Delgado, P. Louette, J.-P. Raskin, B. Hackens, Terahertz and mid-infrared reflectance of epitaxial graphene, *Sci. Rep.* 6, 24301 (2016)
- [48] B. K. Daas, A. Dutta, Electromagnetic dispersion of surface plasmon polariton at the EG/SiC interface, *J. Mater. Res.* 29, 2485-2490 (2014)
-

-
- [49] S. S. Shetu, B. Daas, K. M. Daniels, T. S. Sudarshan, G. Koley, M. V. S. Chandrashekhar, Selective multimodal gas sensing in epitaxial graphene by fourier transform infrared spectroscopy, *Sensors IEEE*, 1-3 (2013)
- [50] T. Rattana, S. Chaikyakun, N. Witit-anun, N. Nuntawong, P. Chindaudom, S. Oaew, C. Kedkeaw, P. Limsuwan, Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets, *Procedia Eng.* 32, 759-764 (2012)
- [51] A. Jacobsen, I. Shorubalko, L. Maag, U. Sennhauser, K. Ensslin, Rectification in three-terminal graphene junctions, *Appl. Phys. Lett.* 97, 032110 (2010)
- [52] C. R. Muller, L. Worschech, P. Hopfner, S. Hofling, A. Forchel, Monolithically Integrated Logic nor Gate Based on GaAs/AlGaAs Three-Terminal Junctions, *Electron Dev. Lett.* 28, 859-861 (2007)
- [53] M. Noked, A. Soffer, D. Aurbach, The electrochemistry of activated carbonaceous materials: past, present, and future, *J. Solid State Electrochem.* 15, 1563–1578 (2011)
- [54] L. Shi, P. Rohringer, K. Suenaga, Y. Niimi, J. Kotakoski, J. C. Meyer, H. Peterlik, M. Wanko, S. Cahangirov, A. Rubio, Z. J. Lapin, L. Novotny, P. Ayala, T. Pichler, Confined linear carbon chains as a route to bulk carbyne, *Nat. Mater.* 15, 634-640 (2016)
- [55] A. Mattausch, O. Pankratov, Ab Initio Study of Graphene on SiC, *Phys. Rev. Lett.* 99, 076802 (2007)
- [56] F. Fromm, M. H. Oliveira Jr., A. Molina-Sánchez, M. Hundhausen, J. M. J. Lopes, H. Riechert, L. Wirtz, T. Seyller, Contribution of the buffer layer to the Raman spectrum of epitaxial graphene on SiC(0001), *New J. Phys.* 15, 043031 (2013)
- [57] F. Varchon, R. Feng, J. Hass, X. Li, B. N. Nguyen, C. Naud, P. Mallet, J.-Y. Veuillen, C. Berger, Electronic Structure of Epitaxial Graphene Layers on SiC: Effect of the Substrate, *Phys. Rev. Lett.* 99, 126805 (2007)
- [58] P. Avouris, T. F. Heinz, T. Low, 2D Materials Properties and Devices, Seite(n) 13, Cambridge University Press, ISBN 9781316681619 (2017)
- [59] P. R. Wallace, The Band Theory of Graphite, *Phys. Rev.* 71, 622-634 (1947)
- [60] J. Zhao, H. Liu, Z. Yu, R. Quhe, S. Zhou, Y. Wang, C. C. Liu, H. Zhong, N. Han, J. Luc, Y. Yaob, K. Wu, Rise of silicene: A competitive 2D material, *Prog. Mater. Sci.* 83, 24-151 (2016)
- [61] M. E. Dávila, G. Le Lay, Few layer epitaxial germanene: a novel two-dimensional Dirac material, *Sci. Rep.* 6, 20714 (2016)
- [62] S. Nigam, S. Gupta, D. Banyai, R. Pandey, C. Majumder, Evidence of a graphene-like Sn-sheet on a Au(111) substrate: electronic structure and transport properties from first principles calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 6705-6712 (2015)
- [63] R. John, B. Merlin, Optical properties of graphene, silicene, germanene, and stanene from IR to far UV – A first principles study, *J. Phys. Chem. Solids* 110, 307-315 (2017)
- [64] Y. Zhang, T.-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen, F. Wang, Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene, *Nature* 459, 820-823 (2009)
- [65] N. Ferralis, Probing mechanical properties of graphene with Raman spectroscopy, *J. Mater. Sci.* 45, 5135-5149 (2010)
-

-
- [66] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys.* 81, 109-162 (2009)
- [67] M. Syväjärvi, R. Yakimova, E. Janzén, Step-bunching in SiC epitaxy: anisotropy and influence of growth temperature, *J. Cryst. Growth* 236, 297-304 (2002)
- [68] J. Bao, O. Yasui, W. Norimatsu, K. Matsuda, M. Kusunoki, Sequential control of step-bunching during graphene growth on SiC (0001), *Appl. Phys. Lett.* 109, 081602 (2016)
- [69] John E. Ayers, Tedi Kujofsa, Paul Rago, Johanna Raphael, *Heteroepitaxy of Semiconductors: Theory, Growth, and Characterization*, Second Edition, Seite(n) 137, CRC Press, ISBN 9781482254365 (2016)
- [70] Chuan Feng Zhe, *Silicon Carbide: Materials, Processing & Devices*, Seite(n) 45, CRC Press, ISBN 9781591690238 (2003)
- [71] S. G. Davis, D. F. Anthrop, A. W. Searcy, Vapor Pressure of Silicon and the Dissociation Pressure of Silicon Carbide, *J. Chem. Phys.* 34, 659-664 (1961)
- [72] N. Rohbeck, P. Xiao, Effects of thermal treatment on the mechanical integrity of silicon carbide in HTR fuel up to 2200°C, *J. Nucl. Mater.* 451, 168-178 (2014)
- [73] J. Bernhardt, M. Nerding, U. Starke, K. Heinz, Stable surface reconstructions on 6H-SiC(000-1), *Mater. Sci. Eng. B* 61-62, 207-211 (1999)
- [74] U. Starke, S. Forti, K. V. Emtsev, C. Coletti, Engineering the electronic structure of epitaxial graphene by transfer doping and atomic intercalation, *MRS Bull.* 37, 1177-1186 (2012)
- [75] S. Schinzer, S. Köhler, G. Reents, Ehrlich-Schwoebel barrier controlled slope selection in epitaxial growth, *Eur. Phys. J. B* 15, 161-168 (2000)
- [76] F. Ming, A. Zangwill, Model for the epitaxial growth of graphene on 6H-SiC(0001), *Phys. Rev. B* 84, 115459 (2011)
- [77] J. D. Weeks, G. H. Gilmer, Dynamics of Crystal Growth, *Adv. Chem. Phys.* 40, 157-228 (1979)
- [78] A. Al-Temimy, C. Riedl, U. Starke, Low temperature growth of epitaxial graphene on SiC induced by carbon evaporation, *Appl. Phys. Lett.* 95, 231907 (2009)
- [79] D. Tsai, Y. Lee, E. Matsuyama, Information Entropy Measure for Evaluation of Image Quality, *J. Digit. Imaging* 21, 338-347 (2008)
- [80] W. Strupinski, K. Grodecki, A. Wyszomolek, R. Stepniewski, T. Szkopek, P. E. Gaskell, A. Grüneis, D. Haberer, R. Bozek, J. Krupka, J. M. Baranowski, Graphene Epitaxy by Chemical Vapor Deposition on SiC, *Nano Lett.* 11, 1786-1791 (2011)
- [81] J.-K. Lee, S. Lee, Y.-I. Kim, J.-G. Kim, B.-K. Min, K.-I. Lee, Y. Park, P. John, The seeded growth of graphene, *Sci. Rep.* 4, 5682 (2014)
- [82] Z. Lee, J. C. Meyer, H. Rose, U. Kaiser, Optimum HRTEM image contrast at 20 kV and 80 kV - Exemplified by graphene, *Ultramicroscopy* 112, 39-46 (2011)
- [83] H. Huang, W. Chen, S. Chen, A. T. S. Wee, Bottom-up Growth of Epitaxial Graphene on 6H-SiC(0001), *ACS Nano* 2, 2513-2518 (2008)
-

-
- [84] M. Hupalo, E. H. Conrad, M. C. Tringides, Growth mechanism for epitaxial graphene on vicinal 6H-SiC(0001) surfaces: A scanning tunneling microscopy study, *Phys. Rev. B* 80, 041401 (2009)
- [85] A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, S. Iijima, Direct evidence for atomic defects in graphene layers, *Nature* 430, 870-873 (2004)
- [86] I. Miccoli, J. Aproz, J. Baringhaus, T. Lichtenstein, L. A. Galves, J. M. J. Lopes, C. Tegenkamp, Quasi-free-standing bilayer graphene nanoribbons probed by electronic transport, *Appl. Phys. Lett.* 110, 051601 (2017)
- [87] T. Enoki, Y. Kobayashi, Magnetic nanographite: an approach to molecular magnetism, *J. Mater. Chem.* 15, 3999-4002 (2005)
- [88] Z. Lu, X. Sun, Y. Xiang, M. A. Washington, G.-C. Wang, T.-M. Lu, Revealing the Crystalline Integrity of Wafer-Scale Graphene on SiO₂/Si: An Azimuthal RHEED Approach, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9, 23081-23091 (2017)
- [89] Y. Xiang, F.-W. Guo, T.-M. Lu, G.-C. Wang, Reflection high-energy electron diffraction measurements of reciprocal space structure of 2D materials, *Nanotechnology* 27, 485703 (2016)
- [90] J. D. Emery, V. D. Wheeler, J. E. Johns, M. E. McBriarty, B. Detlefs, M. C. Hersam, D. K. Gaskill, M. J. Bedzyk, Structural consequences of hydrogen intercalation of epitaxial graphene on SiC(0001), *Appl. Phys. Lett.* 105, 161602 (2014)
- [91] K. V. Emtsev, F. Speck, T. Seyller, L. Ley, Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC{0001} surfaces: A comparative photoelectron spectroscopy study, *Phys. Rev. B* 77, 155303 (2008)
- [92] C. Virojanadara, M. Syväjarvi, R. Yakimova, L. I. Johansson, A. A. Zakharov, T. Balasubramanian, Homogeneous large-area graphene layer growth on 6H-SiC(0001), *Phys. Rev. B* 78, 245403 (2008)
- [93] C. Riedl, C. Coletti, U. Starke, Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0001): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43, 374009 (2010)
- [94] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 4. Auflage, Seite(n) 22, Springer Verlag, ISBN 978-1-4939-6676-9 (2018)
- [95] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhrli, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, T. Seyller, Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide, *Nat. Mater.* 8, 203-207 (2009)
- [96] A. Einstein, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, *Ann. Phys.* 17, 132-148 (1905)
- [97] M. P. Seah, W. A. Dench, Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids, *Surf. Interface Anal.* 1, 2-11 (1979)
- [98] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, 3rd Edition, Seite(n) 4, 45, Springer Verlag, ISBN 978-3-662-09280-4 (2003)
-

-
- [99] L. I. Johansson, F. Owman, P. Martensson, High-resolution core-level study of 6H-SiC(0001), *Phys. Rev. B* 53, 13793 (1996)
- [100] J. Ristein, S. Mammadov, T. Seyller, Origin of Doping in Quasi-Free-Standing Graphene on Silicon Carbide, *Phys. Rev. Lett.* 108, 246104 (2012)
- [101] I. H. Suzuki, Y. Kono, K. Sakai, M. Kimura, K. Ueda, Y. Tamenori, O. Takahashi, S. Nagaoka, A variety of characteristic behaviour of resonant $KL_{23}L_{23}$ Auger decays following Si K-shell photoexcitation of $SiCl_4$, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 46, 075101 (2013)
- [102] L. Daukiya, M. N. Nair, S. Hajjar-Garreau, F. Vonau, D. Aubel, J. L. Bubendorff, M. Cranney, E. Denys, A. Florentin, G. Reiter, L. Simon, Highly n-doped graphene generated through intercalated terbium atoms, *Phys. Rev. B* 97, 035309 (2018)
- [103] M. H. Oliveira Jr., T. Schumann, F. Fromm, R. Koch, M. Ostler, M. Ramsteiner, T. Seyller, J. M. J. Lopes, H. Riechert, Formation of high-quality quasi-free-standing bilayer graphene on SiC(0001) by oxygen intercalation upon annealing in air, *Carbon* 52, 83-89 (2013)
- [104] P. Mérel, M. Tabbal, M. Chaker, S. Moisa, J. Margot, Direct evaluation of the sp^3 content in diamond-like-carbon films by XPS, *Appl. Surf. Sci.* 136, 105-110 (1998)
- [105] D.-Q. Yang, E. Sacher, Carbon 1s X-ray Photoemission Line Shape Analysis of Highly Oriented Pyrolytic Graphite: The Influence of Structural Damage on Peak Asymmetry, *Langmuir* 22, 860-862 (2005)
- [106] G. Beamson, D. Briggs, High resolution XPS of organic polymers, the scienta ESCA300 database, Seite(n) 274 ff., John Wiley & Sons Ltd, ISBN 978-0471935926 (1992)
- [107] Y. I. Avila-Vega, C. C. Leyva-Porrada, M. Mireles, M. Quevedo-López, J. Macossay, J. Bonilla-Cruz, Nitroxide-functionalized graphene oxide from graphite oxide, *Carbon* 63, 376-389 (2013)
- [108] M. J. Dreiling, Quantitative Surface Measurements Of Metal Oxide Powders By X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), *Surf. Sci.* 71, 231-246 (1978)
- [109] P. Prieto, C. Quirós, E. Elizalde, J. M. Sanz, Electron inelastic mean free path and dielectric properties of -boron, -carbon, and their nitrides as determined by quantitative analysis of reflection electron energy loss spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A* 24, 396-407 (2006)
- [110] C. Coletti, S. Forti, A. Principi, K. V. Emtsev, A. A. Zakharov, K. M. Daniels, B. K. Daas, M. V. S. Chandrashekar, T. Ouisse, D. Chaussende, A. H. MacDonald, M. Polini, U. Starke, Revealing the electronic band structure of trilayer graphene on SiC: An angle-resolved photoemission study, *Phys. Rev. B* 88, 155439 (2013)
- [111] H. Sahin, S. Ciraci, Structural, mechanical, and electronic properties of defect-patterned graphene nanomeshes from first principles, *Phys. Rev. B* 84, 035452 (2011)
- [112] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, Second Edition, Seite(n) 15 ff., Academic Press (Elsevier Science), ISBN 0-12-254-105-7 (2003)
- [113] C. M. Penney, L. M. Goldman, M. Lapp, Raman Scattering Cross Sections, *Nat. Phys. Sci.* 235, 110-112 (1972)
-

-
- [114] P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shah, R. P. Van Duyne, Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, *Annu. Rev. Anal. Chem.* 1, 601-626 (2008)
- [115] R. M. Stöckle, Y. D. Suh, V. Deckert, R. Zenobi, Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 318, 131-136 (2000)
- [116] D. F. Edwards, Raman Scattering in Crystals, Lawrence Livermore National Laboratory University of California, UCID 21510 (Technical Report) (1988)
- [117] R. Beams, L. G. Cancado, L. Novotny, Raman characterization of defects and dopants in graphene, *J. Phys.: Condens. Matter* 27, 083002 (2015)
- [118] A. A. Taleb, D. Fariás, Phonon dynamics of graphene on metals, *J. Phys.: Condens. Matter* 28, 103005 (2016)
- [119] A. C. Ferrari, D. M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nat. Nanotechnol.* 8, 235-246 (2013)
- [120] E. H. Hasdeo, A. R. T. Nugraha, M. S. Dresselhaus, R. Saito, Fermi energy dependence of first- and second-order Raman spectra in graphene: Kohn anomaly and quantum interference effect, *Phys. Rev. B* 94, 075104 (2016)
- [121] Y. A. Kim, K. Fujisawa, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, T. Fujimori, K. Kaneko, M. Terrones, J. Behrends, A. Eckmann, C. Casiraghi, K. S. Novoselov, R. Saito, M. S. Dresselhaus, Raman Spectroscopy of Boron-Doped Single-Layer Graphene, *ACS Nano* 6, 6293-6300 (2012)
- [122] D. W. Feldman, James H. Parker Jr., W. J. Choyke, L. Patrick, Phonon Dispersion Curves by Raman Scattering in SiC, Polytypes 3C, 4H, 6H, 15R, and 21R, *Phys. Rev.* 173, 787-793 (1968)
- [123] H. Harima, Raman scattering characterization on SiC, *Microelectron. Eng.* 83, 126-129 (2006)
- [124] A. Ehlerding, I. Johansson, S. Wallin, H. Östmark, Resonance-Enhanced Raman Spectroscopy on Explosives Vapor at Standoff Distances, *Int. J. Spectrosc.* 2012, 158715 (2012)
- [125] J. Martin, N. Akerman, G. Ulbricht, T. Lohmann, J. H. Smet, K. von Klitzing, A. Yacoby, Observation of electron-hole puddles in graphene using a scanning single-electron transistor, *Nat. Phys.* 4, 144-148 (2008)
- [126] T. Wang, J.-R. Huntzinger, M. Bayle, C. Roblin, J.-M. Decams, A.-A. Zahab, S. Contreras, M. Paillet, P. Landois, Buffer layers inhomogeneity and coupling with epitaxial graphene unravelled by raman scattering and graphene peeling, *Carbon* 63, 224-233 (2020)
- [127] D. S. Lee, C. Riedl, B. Krauss, K. von Klitzing, U. Starke, J. H. Smet, Raman Spectra of Epitaxial Graphene on SiC and of Epitaxial Graphene Transferred to SiO₂, *Nano Lett.* 12, 4320-4325 (2008)
- [128] J. Zabel, R. R. Nair, A. Ott, T. Georgiou, A. K. Geim, K. S. Novoselov, C. Casiraghi, Raman Spectroscopy of Graphene and Bilayer under Biaxial Strain: Bubbles and Balloons, *Nano Lett.* 12, 617-621 (2012)
- [129] M. A. Bissett, M. Tsuji, H. Ago, Strain engineering the properties of graphene and other two-dimensional crystals, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 11124-11138 (2014)
- [130] K. T. Nguyen, D. Abdula, C.-L. Tsai, M. Shim, Temperature and Gate Voltage Dependent Raman Spectra of Single-Layer Graphene, *ACS Nano* 8, 5273-5279 (2011)
-

-
- [131] K. Kisoda, S. Kamoi, N. Hasuike, H. Harima, K. Morita, S. Tanaka, A. Hashimoto, Few-layer epitaxial graphene grown on vicinal 6H-SiC studied by deep ultraviolet Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 97, 033108 (2010)
- [132] H. Shi, N. Poudel, B. Hou, L. Shen, J. Chen, A. V. Benderskii, S. B. Cronin, Sensing local pH and ion concentration at graphene electrode surfaces using in situ Raman spectroscopy, *Nanoscale* 10, 2398-2403 (2018)
- [133] J. Hwang, C. Hwang, Study on the high spectral intensity at the Dirac energy of single-layer graphene on an SiC substrate, *New J. Phys.* 18, 043005 (2016)
- [134] L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, M. A. Pimenta, General Equation for the Determination of the Crystallite Size $L[a]$ of Nanographite by Raman Spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 88, 163106 (2006)
- [135] X. Wang, X. Yang, B. Wang, G. Wang, J. Wan, Significant band gap induced by uniaxial strain in graphene/blue phosphorene bilayer, *Carbon* 130, 120-126 (2018)
- [136] Z. H. Ni, T. Yu, Y. H. Lu, Y. Y. Wang, Y. P. Feng, Z. X. Shen, Uniaxial Strain on Graphene: Raman Spectroscopy Study and Band-Gap Opening, *ACS Nano* 2, 2301-2305 (2008)
- [137] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galotit, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation, *Phys. Rev. B* 79, 205433 (2009)
- [138] J. E. Lee, G. Ahn, J. Shim, Y. S. Lee, S. Ryu, Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene, *Nat. Commun.* 3, 1024 (2012)
- [139] C. Neumann, S. Reichardt, P. Venezuela, M. Drögeler, L. Banszerus, M. Schmitz, K. Watanabe, T. Taniguchi, F. Mauri, B. Beschoten, S. V. Rotkin, C. Stampfer, Raman spectroscopy as probe of nanometre-scale strain variations in graphene, *Nat. Commun.* 6, 8429 (2015)
- [140] C. Metzger, S. Rémi, M. Liu, S. V. Kusminskiy, A. H. Castro Neto, A. K. Swan, B. B. Goldberg, Biaxial Strain in Graphene Adhered to Shallow Depressions, *Nano Lett.* 10, 6-10 (2010)
- [141] F. Ding, H. Ji, Y. Chen, A. Herklotz, K. Dörr, Y. Mei, A. Rastelli, O. G. Schmidt, Stretchable Graphene: A Close Look at Fundamental Parameters through Biaxial Straining, *Nano Lett.* 10, 3453-3458 (2010)
- [142] D. Metten, F. Federspiel, M. Romeo, S. Berciaud, All-Optical Blister Test of Suspended Graphene Using Micro-Raman Spectroscopy, *Phys. Rev. Applied* 2, 054008 (2014)
- [143] C. Androulidakis, E. N. Koukaras, J. Parthenios, G. Kalosakas, K. Papagelis, C. Galotit, Graphene flakes under controlled biaxial deformation, *Sci. Rep.* 5, 18219 (2015)
- [144] M. Mohr, J. Maultzsch, C. Thomsen, Splitting of the Raman 2D band of graphene subjected to strain, *Phys. Rev. B* 82, 201409 (2010)
- [145] O. Frank, G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, I. Riaz, R. Jalil, K. S. Novoselov, C. Galotit, Compression Behavior of Single-Layer Graphenes, *ACS Nano* 4, 3131-3138 (2010)
-

-
- [146] H. Farhat, H. Son, G. G. Samsonidze, S. Reich, M. S. Dresselhaus, J. Kong, Phonon Softening in Individual Metallic Carbon Nanotubes due to the Kohn Anomaly, *Phys. Rev. Lett.* 99, 145506 (2007)
- [147] E. H. Hasdeo, A. R. T. Nugraha, M. S. Dresselhaus, R. Saito, Breit-Wigner-Fano line shapes in Raman spectra of graphene, *Phys. Rev. B* 90, 245140 (2014)
- [148] A. Das, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. Pisana, A. K. Sood, A. C. Ferrari, Phonon renormalization in doped bilayer graphene, *Phys. Rev. B* 79, 155417 (2009)
- [149] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, A. K. Sood, Monitoring Dopants by Raman Scattering in an Electrochemically Top-Gated Graphene Transistor, *Nat. Nanotechnol.* 3, 210 (2008)
- [150] Y. Yin, Z. Cheng, L. Wang, K. Jin, W. Wang, Graphene, a material for high temperature devices – intrinsic carrier density, carrier drift velocity, and lattice energy, *Sci. Rep.* 4, 5758 (2014)
- [151] D. Yoon, D. Jeong, H.-J. Lee, R. Saito, Y.-W. Son, H. C. Lee, H. Cheong, Fano resonance in Raman scattering of graphene, *Carbon* 61, 373-378 (2013)
- [152] A. Ott, I. A. Verzhbitskiy, J. Clough, A. Eckmann, T. Georgiou, C. Casiraghi, Tunable D peak in gated graphene, *Nano Res.* 7, 338-344 (2014)
- [153] D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, Chemical Functionalization of Graphene with Defects, *Nano Lett.* 8, 4373-4379 (2008)
- [154] K. S. Mali, J. Greenwood, J. Adisoejoso, R. Phillipson, S. De Feyter, Nanostructuring graphene for controlled and reproducible functionalization, *Nanoscale* 7, 1566-1585 (2015)
- [155] A. R. Muniz, D. Maroudas, Opening and tuning of band gap by the formation of diamond superlattices in twisted bilayer graphene, *Phys. Rev. B* 86, 075404 (2012)
- [156] S. Shivaraman, M. V. S. Chandrashekhar, J. J. Boeckl, M. G. Spencer, Thickness Estimation of Epitaxial Graphene on SiC Using Attenuation of Substrate Raman Intensity, *J. Electron. Mater.* 38, 725-730 (2009)
- [157] R. Rao, R. Podila, R. Tsuchikawa, J. Katoch, D. Tishler, A. M. Rao, M. Ishigami, Effects of layer stacking on the combination raman modes in graphene, *ACS Nano* 5, 1594–1599 (2011)
- [158] C. Cong, T. Yu, R. Saito, G. F. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Second-order overtone and combination raman modes of graphene layers in the range of 1690-2150 cm⁻¹, *ACS Nano* 5, 1600–1605 (2011)
- [159] O. Kazakova, V. Panchal, T. L. Burnett, Epitaxial Graphene and Graphene-Based Devices Studied by Electrical Scanning Probe Microscopy, *Crystals* 3, 191-233 (2013)
- [160] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, Z. Shen, Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene, *Nano Res.* 1, 273-291 (2008)
- [161] E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy*, Seite(n) 10, Wiley-VCH Verlag, ISBN 0-471-49668-5 (2005)
- [162] J. M. Dawlaty, S. Shivaraman, J. Strait, P. George, M. V. S. Chandrashekhar, F. Rana, M. G. Spencer, D. Veksler, Y. Chen, Measurement of the optical absorption spectra of epitaxial graphene from terahertz to visible, *Appl. Phys. Lett.* 93, 131905 (2008)
-

- [163] N. K. Emani, A. V. Kildishev, V. M. Shalaev, A. Boltasseva, Graphene: A Dynamic Platform for Electrical Control of Plasmonic Resonance, *Nanophotonics* 4, 214-223 (2015)
- [164] T.-T. Tang, Y. Zhang, C.-H. Park, B. Geng, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, S. G. Louie, Y. R. Shen, F. Wang, A tunable phonon–exciton Fano system in bilayer graphene, *Nat. Nanotech.* 5, 32-36 (2010)
- [165] N. M. R. Peres, F. Guinea, A. H. C. Neto, Electronic properties of disordered two-dimensional carbon, *Phys. Rev. B* 73, 125411 (2006)
- [166] F. Kadi, T. Winzer, E. Malic, A. Knorr, F. Göttfert, M. Mittendorff, S. Winnerl, M. Helm, Microscopic Description of Intraband Absorption in Graphene: The Occurrence of Transient Negative Differential Transmission, *Phys. Rev. Lett.* 113, 035502 (2014)
- [167] P. A. D. Gonçalves, N. M. R. Peres, An Introduction to Graphene Plasmonics, Seite(n) 25 f., World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., ISBN 978-981-4749-97-8 (2016)
- [168] T. Sohler, M. Calandra, C.-H. Park, N. Bonini, N. Marzari, F. Mauri, Phonon-limited resistivity of graphene by first-principles calculations: Electron-phonon interactions, strain-induced gauge field, and Boltzmann equation, *Phys. Rev. B* 90, 125414 (2014)
- [169] J. Le Gall, M. Olivier, J.-J. Greffet, Experimental and theoretical study of reflection and coherent thermal emission by a SiC grating supporting a surface-phonon polariton, *Phys. Rev. B* 55, 10105 (1997)
- [170] A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, Near-field photonics: surface plasmon polaritons and localized surface plasmons, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 5, 16-50 (2003)
- [171] F. Engelbrecht, R. Helbig, Effect of crystal anisotropy on the infrared reflectivity of 6H-SiC, *Phys. Rev. B* 48, 15698-15707 (1993)
- [172] B. Scharf, V. Perebeinos, J. Fabian, P. Avouris, Effects of optical and surface polar phonons on the optical conductivity of doped graphene, *Phys. Rev. B* 87, 035414 (2013)
- [173] A. T. Tarekegne, B. Zhou, K. Kaltenecker, K. Iwaszczuk, S. Clark, P. U. Jepsen, Terahertz time-domain spectroscopy of zone-folded acoustic phonons in 4H and 6H silicon carbide, *Opt. Express* 27, 3618-3628 (2019)
- [174] D. N. Basov, M. M. Fogler, F. J. García de Abajo, Polaritons in van der Waals materials, *Science* 354, 195 (2016)
- [175] T. C. Paulick, Applicability of the Rayleigh hypothesis to real materials, *Phys. Rev. B* 42, 2801-2824 (1990)
- [176] F. H. L. Koppens, D. E. Chang, F. J. G. de Abajo, Graphene Plasmonics: A Platform for Strong Light - Matter Interactions, *Nano Lett.* 11, 3370-3377 (2011)
- [177] E. H. Hwang, R. Sensarma, S. Das Sarma, Plasmon-phonon coupling in graphene, *Phys. Rev. B* 82, 195406 (2010)
- [178] T. Langer, J. Baringhaus, H. Pfnür, H. W. Schumacher, C. Tegenkamp, Plasmon damping below the Landau regime: the role of defects in epitaxial graphene, *New J. Phys.* 12, 033017 (2010)

-
- [179] A. Politano, G. Chiarello, Plasmon modes in graphene: status and prospect, *Nanoscale* 6, 10927-10940 (2014)
- [180] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons, *Nature* 466, 470-473 (2010)
- [181] T. H. Vo, M. Shekhirev, D. A. Kunkel, M. D. Morton, E. Berglund, L. Kong, P. M. Wilson, P. A. Dowben, A. Enders, A. Sinitskii, Large-scale solution synthesis of narrow graphene nanoribbons, *Nat. Commun.* 5, 3189 (2014)
- [182] A. Narita, X. Feng, Y. Hernandez, S. A. Jensen, M. Bonn, H. Yang, I. A. Verzhbitskiy, C. Casiraghi, M. R. Hansen, A. H. R. Koch, G. Fytas, O. Ivasenko, B. Li, K. S. Mali, T. Balandina, S. Mahesh, S. De Feyter, K. Müllen, Synthesis of structurally well-defined and liquid-phase-processable graphene nanoribbons, *Nat. Chem.* 6, 126-132 (2014)
- [183] A. Celis, M. N. Nair, A. Taleb-Ibrahimi, E. H. Conrad, C. Berger, W. A. de Heer, A. Tejeda, Graphene nanoribbons: fabrication, properties and devices, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 49, 143001 (2016)
- [184] F. Cataldo, G. Compagnini, G. Patan  c, O. Ursini, G. Angelini, P. R. Ribic, G. Margaritondo, A. Cricenti, G. Palleschi, F. Valentini, Graphene nanoribbons produced by the oxidative unzipping of single-wall carbon nanotubes, *Carbon* 48, 2596-2602 (2010)
- [185] M. Sprinkle, M. Ruan, Y. Hu, J. Hankinson, M. Rubio-Roy, B. Zhang, X. Wu, C. Berger, W. A. de Heer, Scalable templated growth of graphene nanoribbons on SiC, *Nat. Nanotechnol.* 5, 727-731 (2010)
- [186] P. Ruffieux, J. Cai, N. C. Plumb, L. Patthey, D. Prezzi, A. Ferretti, E. Molinari, X. Feng, K. Müllen, C. A. Pignedoli, R. Fasel, Electronic Structure of Atomically Precise Graphene Nanoribbons, *ACS Nano* 6, 6930-6935 (2012)
- [187] Y. Dong, Y. Xie, C. Xu, X. Li, J. Deng, X. Fan, G. Pan, Q. Wang, F. Xiong, Y. Fu, J. Sun, Transfer-free, lithography-free, and micrometer-precision patterning of CVD graphene on SiO₂ toward all-carbon electronics, *APL Mater.* 6, 026802 (2018)
- [188] T. Kato, R. Hatakeyama, Site- and alignment-controlled growth of graphene nanoribbons from nickel nanobars, *Nat. Nanotechnol.* 7, 651-656 (2012)
- [189] W. S. Hwang, P. Zhao, K. Tahy, L. O. Nyakiti, V. D. Wheeler, R. L. Myers-Ward, C. R. Eddy Jr., D. K. Gaskill, J. A. Robinson, W. Haensch, H. Xing, A. Seabaugh, D. Jena, Graphene nanoribbon field-effect transistors on wafer-scale epitaxial graphene on SiC substrates, *APL Mater.* 3, 011101 (2015)
- [190] J. Sun, T. Iwasaki, M. Muruganathan, H. Mizuta, Lateral plasma etching enhanced on/off ratio in graphene nanoribbon field-effect transistor, *Appl. Phys. Lett.* 106, 033509 (2015)
- [191] A. N. Abbas, G. Liu, B. Liu, L. Zhang, H. Liu, D. Ohlberg, W. Wu, C. Zhou, Patterning, Characterization, and Chemical Sensing Applications of Graphene Nanoribbon Arrays Down to 5 nm Using Helium Ion Beam Lithography, *ACS Nano* 8, 1538-1546 (2014)
- [192] L. Tapaszt  , G. Dobrik, P. Lambin, L. P. Bir  , Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography, *Nat. Nanotechnol.* 3, 397-401 (2008)
-

- [193] E. Seo, B. K. Choi, O. Kim, Determination of proximity effect parameters and the shape bias parameter in electron beam lithography, *Microelectronic Eng.* 53, 305-308 (2000)
- [194] T. H. P. Chang, Proximity effect in electron-beam lithography, *J. Vac. Sci. Technol.* 12, 1271-1275 (1975)
- [195] L. Reimer, C. Tollkamp, Measuring the Backscattering Coefficient and Secondary Electron Yield Inside a Scanning Electron Microscope, *Scanning* 3, 35-39 (1980)
- [196] P. W. Hawkes, J. C. H. Spence, *Science of Microscopy*, Volume 1, Seite(n) 168, Springer Science+Business Media, ISBN 978-0387-25296-4 (2007)
- [197] A. Cattoni, E. Cambril, D. Decanini, G. Faini, A. M. Haghiri-Gosnet, Soft UV-NIL at 20 nm scale using flexible bi-layer stamp casted on HSQ master mold, *Microelectronic Eng.* 87, 1015-1018 (2009)
- [198] P. W. Wachulak, M. G. Capeluto, M. C. Marconi, D. Patel, C. S. Menoni, J. J. Rocca, Nanoscale patterning in high resolution HSQ photoresist by interferometric lithography with tabletop extreme ultraviolet lasers, *J. Vac. Sci. Technol. B* 25, 2094-2097 (2007)
- [199] J. Huang, D. Fan, Y. Ekinici, C. Padeste, Fabrication of ultrahigh resolution metal nanowires and nanodots through EUV interference lithography, *Microelectronic Eng.* 141, 32-36 (2015)
- [200] C.-C. Yang, W.-C. Chen, The structures and properties of hydrogen silsesquioxane (HSQ) films produced by thermal curing, *J. Mater. Chem.* 12, 1138–1141 (2002)
- [201] S. Choi, M. J. Word, V. Kumar, I. Adesida, Comparative study of thermally cured and electron-beam-exposed hydrogen silsesquioxane resists, *J. Vac. Sci. Technol. B* 26, 1654 (2008)
- [202] I.-B. Baek, J.-H. Yang, W.-J. Cho, G.-C. Ahn, K. Im, S. Lee, Electron beam lithography patterning of sub-10 nm line using hydrogen silsesquioxane for nanoscale device applications, *J. Vac. Sci. Technol. B* 23, 3120-3123 (2005)
- [203] B. Kaleli, A. A. I. Aarnink, S. M. Smits, R. J. E. Hueting, R. A. M. Wolters, J. Schmitz, Electron Beam Lithography of HSQ and PMMA Resists and Importance of their Properties to Link the Nano World to the Micro World, *Proceeding of STW.ICT Conference 2010*, 105-108, Technology Foundation (STW), ISBN 978-90-73461-67-3 (2010)
- [204] A. E. Grigorescu, M. C. van der Krogt, C. W. Hagen, P. Kruit, Influence of the development process on ultimate resolution electron beam lithography, using ultrathin hydrogen silsesquioxane resist layers, *J. Vac. Sci. Technol. B* 25, 1998-2003 (2007)
- [205] J. K. W. Yanga, K. K. Berggren, Using high-contrast salty development of hydrogen silsesquioxane for sub-10-nm half-pitch lithography, *J. Vac. Sci. Technol. B* 25, 2025-2029 (2007)
- [206] A. E. Grigorescu, C. W. Hagen, Resists for sub-20-nm electron beam lithography with a focus on HSQ: state of the art, *Nanotechnology* 20, 292001 (2009)
- [207] M. S. Bartlett, Periodogram Analysis and Continuous Spectra, *Biometrika* 37, 1-16 (1950)
- [208] A. Hore, D. Ziou, F. Deschenes, A New Image Scaling Algorithm Based on the Sampling Theorem of Papoulis and Application to Color Images, *IEEE fourth International Conference on Image and Graphics, ICIG 2007*, 39-44 (2007)

-
- [209] G. Konstantatos, M. Badioli, L. Gaudreau, J. Osmond, M. Bernechea, F. P. G. de Arquer, F. Gatti, F. H. L. Koppens, Hybrid graphene–quantum dot phototransistors with ultrahigh gain, *Nat. Nanotechnol.* 7, 363-368 (2012)
- [210] K. K. Likharev, Single-Electron Devices and Their Applications, *Proc. IEEE* 87, 606-632 (1999)
- [211] D. Goldhaber-Gordon, M. S. Montemerlo, J. C. Love, G. J. Opiteck, J. C. Ellenbogen, Overview of nanoelectronic devices, *Proc. IEEE* 85, 521-540 (1997)
- [212] T. Palm, L. Thylén, Analysis of an electron-wave Y-branch switch, *Appl. Phys. Lett.* 60, 237-239 (1992)
- [213] L. Chernozatonskii, Three-terminal junctions of carbon nanotubes: synthesis, structures, properties and applications, *J. Nanopart. Res.* 5, 473-484 (2003)
- [214] D. Wallin, I. Shorubalko, H. Q. Xu, Nonlinear electrical properties of three-terminal junctions, *Appl. Phys. Lett.* 89, 092124 (2006)
- [215] L. Hiller, J. Pezoldt, AlGaIn/GaN Three-Terminal Junction Devices for Rectification and Transistor Applications on 3C-SiC/Si Pseudosubstrates, *IEEE Trans. Electron Devices* 60, 3047-3052 (2013)
- [216] H. Q. Xu, Electrical properties of three-terminal ballistic junctions, *Appl. Phys. Lett.* 78, 2064-2066 (2001)
- [217] T. F. Assunção, E. M. Nascimento, A. S. B. Sombra, M. L. Lyra, Phase-shift-controlled logic gates in Y-shaped nonlinearly coupled chains, *Phys. Rev. E* 93, 022218 (2016)
- [218] A. Garg, N. Jain, A. K. Singh, Modeling and simulation of a graphene-based three-terminal junction rectifier, *J. Comput. Electron.* 17, 562–570 (2018)
- [219] I. Iniguez-de-la-Torre, J. Mateos, T. González, D. Pardo, J. S. Galloo, S. Bollaert, Y. Roelens, A. Cappy, Influence of the surface charge on the operation of ballistic T-branch junctions: a self-consistent model for Monte Carlo simulation, *Semicond. Sci. Technol.* 22, 663-667 (2007)
- [220] H. Irie, Q. Diduck, M. Margala, R. Sobolewski, M. J. Feldman, Nonlinear characteristics of T-branch junctions: Transition from ballistic to diffusive regime, *Appl. Phys. Lett.* 93, 053502 (2008)
- [221] S. F. A. Rahman, S. Kasai, A. M. Hashim, Room temperature nonlinear operation of a graphene-based three-branch nanojunction device with chemical doping, *Appl. Phys. Lett.* 100, 193116 (2012)
- [222] W. Kim, P. Pasanen, J. Riihonen, H. Lipsanen, Nonlinear behavior of three-terminal graphene junctions at room temperature, *Nanotechnology* 23, 115201 (2012)
- [223] X. Yin, S. Kasai, Graphene-based three-branch nano-junction (TBJ) logic inverter, *Phys. Status Solidi C* 10, 1485-1488 (2013)
- [224] W. Kim, C. Li, N. Chekurov, S. Arpiainen, D. Akinwande, H. Lipsanen, J. Riihonen, All-Graphene Three-Terminal-Junction Field-Effect Devices as Rectifiers and Inverters, *ACS Nano* 9, 5666-5674 (2015)
- [225] S. Bollaert, A. Cappy, Y. Roelens, J. S. Galloo, C. Gardes, Z. Teukam, X. Wallart, J. Mateos, T. Gonzalez, B. G. Vasallo, B. Hackens, L. Berdnarz, I. Huynen, Ballistic nano-devices for high frequency applications, *Thin Solid Films* 515, 4321-4326 (2007)
-

-
- [226] M. Frimmer, J. Sun, I. Maximov, H. Q. Xu, Transport properties of three-terminal ballistic junctions realized by focused ion beam enhanced etching in InGaAs/InP, *Appl. Phys. Lett.* 93, 113110 (2008)
- [227] F. Meng, J. Sun, M. Graczyk, K. Zhang, M. Prunnila, J. Ahopelto, P. Shi, J. Chu, I. Maximov, H. Q. Xu, Nonlinear electrical properties of Si three-terminal junction devices, *Appl. Phys. Lett.* 97, 242106 (2010)
- [228] B. R. Perkins, D. P. Wang, D. Soltman, A. J. Yin, J. M. Xu, A. Zaslavsky, Differential current amplification in three-terminal Y-junction carbon nanotube devices, *Appl. Phys. Lett.* 87, 123504 (2005)
- [229] J. Park, C. Daraio, S. Jin, P. R. Bandaru, J. Gaillard, A. M. Rao, Three-way electrical gating characteristics of metallic Y-junction carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 88, 243113 (2006)
- [230] H. R. Huff, John Bardeen and transistor physics, *AIP Conf. Proc.* 550, 3-29 (2001)
- [231] H.-Y. Chiu, V. Perebeinos, Y.-M. Lin, P. Avouris, Controllable p-n Junction Formation in Monolayer Graphene Using Electrostatic Substrate Engineering, *Nano Lett.* 10, 4634-4639 (2010)
- [232] J. B. Kim, J. Li, Y. Choi, D. Whang, E. Hwang, J. H. Cho, Photosensitive Graphene P-N Junction Transistors and Ternary Inverters, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10, 12897-12903 (2018)
- [233] A. L. Grushina, D.-K. Ki, A. F. Morpurgo, A ballistic pn junction in suspended graphene with split bottom gates, *Appl. Phys. Lett.* 102, 223102 (2013)
- [234] X. Wang, S. M. Tabakman, H. Dai, Atomic Layer Deposition of Metal Oxides on Pristine and Functionalized Graphene, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 8152-8153 (2008)
- [235] Z. Hu, D. P. Sinha, J. U. Lee, M. Liehr, Substrate dielectric effects on graphene field effect transistors, *J. Appl. Phys.* 115, 194507 (2014)
- [236] J. G. Oh, S. K. Hong, C.-K. Kim, J. H. Bong, J. Shin, S. -Y. Choi, B. J. Cho, High performance graphene field effect transistors on an aluminum nitride substrate with high surface phonon energy, *Appl. Phys. Lett.* 104, 193112 (2014)
- [237] E. Pallecchi, F. Lafont, V. Cavaliere, F. Schopfer, D. Mailly, W. Poirier, A. Ouerghi, High Electron Mobility in Epitaxial Graphene on 4H-SiC(0001) via post-growth annealing under hydrogen, *Sci. Rep.* 4, 4558 (2014)
- [238] A. L. Walter, K.-J. Jeon, A. Bostwick, F. Speck, M. Ostler, T. Seyller, L. Moreschini, Y. S. Kim, Y. J. Chang, K. Horn, E. Rotenberg, Highly p-doped epitaxial graphene obtained by fluorine intercalation, *Appl. Phys. Lett.* 98, 184102 (2011)
- [239] N. M. Caffrey, R. Armiento, R. Yakimova, I. A. Abrikosov, Charge neutrality in epitaxial graphene on 6H-SiC(0001) via nitrogen intercalation, *Phys. Rev. B* 92, 081409 (2015)
- [240] Y.-W. Tan, Y. Zhang, K. Bolotin, Y. Zhao, S. Adam, E. H. Hwang, S. Das Sarma, H. L. Stormer, P. Kim, Measurement of Scattering Rate and Minimum Conductivity in Graphene, *Phys. Rev. Lett.* 99, 246803 (2007)
- [241] H. Pinto, A. Markevich, Electronic and electrochemical doping of graphene by surface adsorbates, *Beilstein J. Nanotechnol.* 5, 1842-1848 (2014)
-

-
- [242] N. Dontschuk, A. Stacey, A. Tadich, K. J. Rietwyk, A. Schenk, M. T. Edmonds, O. Shimon, C. I. Pakes, S. Prawer, J. Cervenka, A graphene field-effect transistor as a molecule-specific probe of DNA nucleobases, *Nat. Commun.* 6, 6563 (2015)
- [243] J. Cervenka, A. Budi, N. Dontschuk, A. Stacey, A. Tadich, K. J. Rietwyk, A. Schenk, M. T. Edmonds, Y. Yin, N. Medhekar, M. Kalbac, C. I. Pakes, Graphene field effect transistor as a probe of electronic structure and charge transfer at organic molecule-graphene interfaces, *Nanoscale* 7, 1471-1478 (2015)
- [244] J. Li, W. Yue, Z. Guo, Y. Yang, X. Wang, A. A. Syed, Y. Zhang, Unique Characteristics of Vertical Carbon Nanotube Field-effect Transistors on Silicon, *Nano-Micro Lett.* 6, 287-292 (2014)
- [245] A. Naeemi, J. D. Meindl, Conductance Modeling for Graphene Nanoribbon (GNR) Interconnects, *Electron Dev. Lett.* 28, 428-431 (2007)
- [246] J. S. Moon, D. Curtis, S. Bui, M. Hu, D. K. Gaskill, J. L. Tedesco, P. Asbeck, G. G. Jernigan, B. L. VanMil, R. L. Myers-Ward, C. R. Eddy, Jr., P. M. Campbell, and X. Weng, Top-Gated Epitaxial Graphene FETs on Si-Face SiC Wafers With a Peak Transconductance of 600 mS/mm, *Electron Dev. Lett.* 31, 260-262 (2010)
- [247] Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H.-Y. Chiu, A. Grill, Ph. Avouris, 100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene, *Science* 5, 662 (2010)
- [248] J. A. Robinson, M. Hollander, M. LaBella, K. A. Trumbull, R. Cavallero, D. W. Snyder, Epitaxial Graphene Transistors: Enhancing Performance via Hydrogen Intercalation, *Nano Lett.* 11, 3875–3880 (2011)
- [249] Y. Q. Wu, D. B. Farmer, A. Valdes-Garcia, W. Zhu, K. A. Jenkins, C. Dimitrakopoulos, P. Avouris, Y. M. Lin, Record high RF performance for epitaxial graphene transistors, *Int. Electron Dev. Meeting Tech. Dig.* 2012, 23.8.1-8 (2012)
- [250] Y.-M. Lin, H.-Y. Chiu, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, P. Avouris, A. Valdes-Garcia, Dual-Gate Graphene FETs With f_T of 50 GHz, *Electron Dev. Lett.* 31, 68-70 (2010)
- [251] J. Lee, H.-J. Chung, J. Lee, H. Shin, J. Heo, H. Yang, S.-H. Lee, S. Seo, J. Shin, U.-I. Chung, I. Yoo, K. Kim, RF Performance of Pre-patterned Locally-embedded-Back-Gate Graphene Device, *Int. Electron Dev. Meeting Tech. Dig.* 2010, 23.5.1 (2010)
- [252] W. Zhu, V. Perebeinos, M. Freitag, P. Avouris, Carrier scattering, mobilities, and electrostatic potential in monolayer, bilayer, and trilayer graphene, *Phys. Rev. B* 80, 235402 (2009)
- [253] C. Yu, Z. Z. He, J. Li, X. B. Song, Q. B. Liu, S. J. Cai, Z. H. Feng, Quasi-free-standing bilayer epitaxial graphene field-effect transistors on 4H-SiC (0001) substrates, *Appl. Phys. Lett.* 108, 013102 (2016)
- [254] Z.-Z. He, K.-W. Yang, C. Yu, Q.-B. Liu, J.-J. Wang, X.-B. Song, T.-T. Han, Z.-H. Feng, S.-J. Cai, Comparative Study of Monolayer and Bilayer Epitaxial Graphene Field-Effect Transistors on SiC Substrates, *Chin. Phys. Lett.* 33, 086801 (2016)
-

- [255] Y.-R. Wu, M. Singh, J. Singh, Sources of Transconductance Collapse in III–V Nitrides - Consequences of Velocity-Field Relations and Source/Gate Design, IEEE Trans. Electron Devices 52, 1048-1054 (2005)

Publikationsliste

[1] Investigation of epitaxial graphene via Raman spectroscopy: origins of phonon mode asymmetries and line width deviations

B. Hähnlein, S. P. Lebedev, I. A. Eliseyev, A. N. Smirnov, V. Y. Davydov, A. V. Zubov, A. A. Lebedev, J. Pezoldt
Carbon, akzeptiertes Manuskript (2020)

[2] Automated Parameter Extraction Of ScAlN MEMS Devices Using An Extended Euler–Bernoulli Beam Theory

M. Krey, B. Hähnlein, K. Tonisch, S. Krischok, H. Töpfer
Sensors 20, 1001 (2020)

[3] Structural analysis of sputtered Sc(x)Al(1-x)N layers for sensor applications

B. Hähnlein, T. Hofmann, K. Tonisch, J. Pezoldt, J. Kovac Jr., S. Krischok
Eingereicht in Key Engineering Materials, akzeptiertes Manuskript (2019)

[4] Graphene quality assessment using an entropy approach of SEM images

B. Hähnlein, S. P. Lebedev, I. A. Eliseyev, V. Yu. Davydov, A. A. Lebedev, J. Pezoldt
Mater. Sci. Forum 1004, 525-530 (2020)

[5] Infrared reflectance study of the graphene/semi-insulating 6H-SiC(0001) heterostructure

M. Auge, B. Hähnlein, J. Pezoldt
Mater. Sci. Forum 924, 314-317 (2018)

[6] MOCVD compatible atomic layer deposition process of Al₂O₃ on SiC and graphene/SiC heterostructures

M. Eckstein, C. Koppka, S. Thiele, Y. Mi, R. Xu, Y. Lei, B. Hähnlein, F. Schwier, J. Pezoldt
Mater. Sci. Forum 924, 506-510 (2018)

[7] Radiative Pumping and Propagation of Plexcitons in Diffractive Plasmonic Crystals

Y. Zakharko, M. Rother, A. Graf, B. Hähnlein, M. Brohmann, J. Pezoldt, J. Zaumseil

Nano Lett. 18, 4927-4933 (2018)

[8] Transport properties of graphene films grown by thermodestruction of SiC(0001) surface in argon atmosphere

S. P. Lebedev, I. A. Eliseyev, V. Y. Davydov, A. N. Smirnov, V. S. Levitskii, M. G. Mynbaeva, M. M. Kulagina, B. Hähnlein, J. Pezoldt, A. A. Lebedev

Tech. Phys. Lett. 43 849-852 (2017)

[9] High temperature grown graphene on SiC studied by Raman and FTIR spectroscopy

M. Auge, B. Hähnlein, M. Eckstein, G. Woltersdorf, J. Pezoldt

Mater. Sci. Forum 897, 727-730 (2017)

[10] Size effect of the silicon carbide Young's modulus

B. Hähnlein, J. Kovac Jr., J. Pezoldt

Phys. Stat. Sol. A 214, 1600390 (2017)

[11] Multispectral electroluminescence enhancement of single-walled carbon nanotubes coupled to periodic nanodisk arrays

Y. Zakharko, M. Held, A. Graf, T. Rödleimer, R. Eckstein, G. Hernandez-Sos, B. Hähnlein, J. Pezoldt, J. Zaumseil

Opt. Express 25, 18092-18106 (2017)

[12] Graphene nanoribbons for electronic devices

Z. Geng, B. Hähnlein, R. Granzner, M. Auge, A. A. Lebedev, V. Y. Davydov, M. Kittler, J. Pezoldt, F. Schwier

Ann. Phys. (Berlin) 529, 1700033 (2017)

[13] Nanostructuring of Graphene on Semi-Insulating SiC

B. Hähnlein, M. Breiter, Th. Stauden, J. Pezoldt

Mater. Sci. Forum 897, 735-738 (2017)

[14] Surface lattice resonances for enhanced and directional electroluminescence at high current densities

Y. Zakharko, M. Held, A. Graf, T. Rödlmeier, R. Eckstein, G. Hernandez-Sosa, B. Hähnlein, J. Pezoldt, J. Zaumseil
ACS Photonics 3, 2225-2230 (2016)

[15] Amplification in Graphene Nanoribbon Junctions

J. Pezoldt, B. Hähnlein, H.O. Jacobs, F. Schwierz,
Mater. Sci. Forum 858, 1141-1144 (2016)

[16] Elastic properties of nanolaminar Cr₂AlC films and beams determined by in-situ scanning microscope bending test

R. Grieseler, F. Theska, T. Stürzel, B. Hähnlein, M. Stubenrauch, M. Hopfeld, T. Kups, J. Pezoldt, P. Schaaf
Thin Solid Films 604 (2016) 85-89

[17] Broadband tunable, polarization-selective and directional emission of (6,5) carbon nanotubes coupled to plasmonic crystals

Y. Zakharko, A. Graf, S. P. Schießl, B. Hähnlein, J. Pezoldt, M. C. Gather, J. Zaumseil
Nano Lett. 16, 3278-3284 (2016)

[18] Planar nanowire transistors from two-dimensional materials

B. Hähnlein, M.A. Alsiofy, M. Lootze, H.O. Jacobs, F. Schwierz, J. Pezoldt
Mater. Sci. Semicond. Process. 42, 183-187 (2016)

[19] Mechanical properties and residual stress of thin 3C-SiC(100) films determined using MEMS structures

B. Hähnlein, M. Stubenrauch, J. Pezoldt,
Mater. Sci Forum 821-823, 281-284 (2015)

[20] Size effect of Young's modulus in AlN thin layers

B. Hähnlein, P. Schaaf, J. Pezoldt
J. Appl. Phys. 116, 124306 (2014)

[21] Mechanical Properties and Residual Stress of Thin 3C-SiC (111) Films Determined Using MEMS Structures

B. Hähnlein, M. Stubenrauch, S. Michael, J. Pezoldt

Mater. Sci. Forum 778, 444-448 (2014)

[22] Nanostructured plasma etched, magnetron sputtered nanolaminar Cr₂AlC MAX phase thin films

R. Grieseler, B. Hähnlein, M. Stubenrauch, T. Kups, M. Wilke, M. Hopfeld, J. Pezoldt, P. Schaaf

Appl. Surf. Sci. 292, 997-1001 (2014)

[23] AlGaN based MEMS structures

B. Hähnlein, K. Tonisch, G. Ecke, R. Grieseler, S. Michael, P. Schaaf, J. Pezoldt

Phys. Stat. Sol. C 11, 239-243 (2014)

[24] Electrical gating and rectification in graphene three-terminal junctions

B. Händel, B. Hähnlein, R. Göckeritz, F. Schwierz, J. Pezoldt

Appl. Surf. Sci. 291, 87-92 (2014)

[25] Properties of Graphene Side Gate Transistors

B. Hähnlein, B. Händel, F. Schwierz, J. Pezoldt

Mater. Sci. Forum 740-742, 1028-1031 (2013)

[26] T- and Y-branched three-terminal junction graphene devices

J. Pezoldt, R. Göckeritz, B. Hähnlein, B. Händel, F. Schwierz

Mater. Sci. Forum 717-720, 683-686 (2012)

[27] Side-gate graphene field-effect transistors with high transconductance

B. Hähnlein, B. Händel, J. Pezoldt, H. Töpfer, R. Granzner, F. Schwierz

Appl. Phys. Lett. 101, 093504 (2012)

Danksagung

Zum Abschluss möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich während meines Promotionsstudiums angeleitet, unterstützt und mir zum Teil bereits seit dem Studium beigestanden haben. Allen voran sind das Prof. Dr. Stefan Krischok, Dr. Jörg Pezoldt und Dr. Katja Tonisch, die mir die Möglichkeit zu dieser Dissertation gaben. In den vielen Höhen, Tiefen und Sackgassen waren sie stets Ansprechpartner und hilfsbereit.

Die Promotion wäre jedoch nicht zustande gekommen, hätte es die guten Seelen des Zentrums für Mikro- und Nanotechnologien nicht gegeben, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen wenn es um Fragen der Metallisierung (Ilona Marquardt), Lithografie (Jutta Uziel), der Prozesschemie (Birgitt Hartmann), des Plasmaätzens (Manuela Breiter) oder der elektrischen Charakterisierung (Ingo Hörselmann) geht. Allen anderen Kollegen und Mitarbeitern mit denen ich im Laufe der Zeit Kontakt hatte gilt ebenso mein Dank für fachliche oder persönliche Gespräche, die den grauen Messalltag nur allzu oft auflockerten. Dr. Thomas Stauden und Frank Bucke möchte ich hiermit für ihre Hilfsbereitschaft danken, insbesondere in den Fällen, in denen es mal gehakt hat oder Ausfälle zu beklagen waren. Meine Wertschätzung gilt ebenfalls den (ehemaligen) Kolleginnen Theresa Berthold und Annette Löffert für die Durchführung von XPS-Messungen.

Besonderer Dank gilt an dieser Stelle sowohl Prof. Dr. Georg Woltersdorf von der Fachgruppe Optik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, der mir auf unproblematische Weise Raman-Messungen dort ermöglichte, als auch den ausländischen Kollegen Dr. Valery Davydov, Sergey Lebedev und Ilya Eliseyev des IOFFE Physikalisch-Technischen-Instituts Sankt Petersburg sowie K.A. Bokai und D.Yu. Usachov von der staatlichen Universität Sankt Petersburg für die außerordentlich wertvolle Unterstützung bei den Raman-Messungen, Messungen mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie und der Elektronenbeugung.

Weniger fachlicher als eher privater Natur ist der Dank, den ich Dr. Gernot Ecke und Ilona Marquardt entgegenbringen möchte für das einzigartige Wohlfühlklima im Büro und für Sebastian Thiele, der mir mit dem ein oder anderen Kaffee über so manche Denkblockade hinweg geholfen hat.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie, insbesondere Frau und Kinder für die Zugeständnisse und Freihaltung meines Rückens in der Zeit der Fertigstellung der Dissertation bedanken und für die teils häufigere, teils weniger häufigere geistige Abwesenheit meinerseits entschuldigen.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalte der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch bewertet wird und gemäß § 7 Abs. 10 der Promotionsordnung den Abbruch des Promotionsverfahrens zu Folge hat.

Ilmenau, 10.11.2019